
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker. Band LXXIII.

und

des Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik. Band CIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXXIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

Inhaltsanzeige des LXXIII. Bandes.

Erstes Heft.



Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Abhängigkeit des electrischen Leitungswiderstandes einiger Flüssigkeiten von der Temperatur;

von Dr. *Ernst Becker.*

Die Aenderungen, welche der Leitungswiderstand von Flüssigkeiten durch Aenderung der Temperatur erleidet, sind bis jetzt noch wenig untersucht worden. Aus den über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten von E. Becquerel*) und Hankel**) weiſs man zwar, daſs bei steigender Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit der Leitungswiderstand derselben abnimmt. Die Gesetze dieser Abnahme sind jedoch bis jetzt noch unbekannt. Ich habe deſshalb, die durch die Güte des Hrn. Prof. Buff mir gebotene Gelegenheit benutzend, unter dessen Leitung und durch seinen Rath unterstützt in dem physikalischen Cabinet zu Gieſsen die folgenden Versuche angestellt, welche zum Zwecke haben, den Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitungswiderstand einiger Flüssigkeiten von möglichst reiner Beschaffenheit näher zu studiren.

Als Electromotor diente mir die Bunsen'sche Kette (gewöhnlich 3 Elemente); als Galvanometer eine für stärkere Ströme eingerichtete Weber'sche Tangentenbussole, deren Ring

*) Ann. de chim. et de phys. III, 17, p. 242.

**) Pogg. Ann. LXIX, 255.

einen mittleren Durchmesser von 2 Decimetern, die Nadel eine Länge von 4 Centimetern hat, und deren Kreis eine Ablesung von $\frac{1}{2}$, eine Schätzung von $\frac{1}{10}$ Graden gestattet. Die früheren Untersuchungen in diesem Felde sind meist mit schwachen Strömen und mit empfindlichen Multiplicatoren angestellt, es dürfte jedoch die Anwendung stärkerer Ströme besonders darum vorzuziehen seyn, weil der Widerstand der Polarisation hierbei sich viel gleichmäſsiger geltend macht.

Der neusilberne Draht des Stromregulators ist 1,5 Mill. dick; eine Windung desselben, die zugleich in den folgenden Versuchen die Einheit des Leitungswiderstandes bildet, beträgt 0,75 Meter, und es lassen sich Hunderttheile dieser Windungen bequem ablesen *).

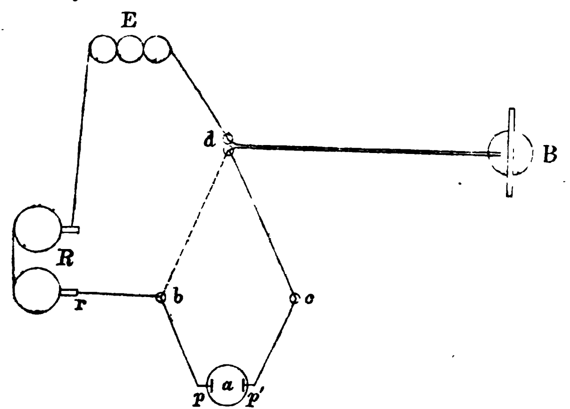
Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befanden sich in einem Glaskolben, dessen Hals abgesprengt worden war und der immer bis zu etwa zwei Drittheilen seines Volums, d. h. bis zu 388 CC. angefüllt wurde. Die Polplatten waren an Drähten befestigt, welche oben von zwei Schraubenklemmen gefaſst wurden, die zugleich die Zuleitungsdrähte der Kette hielten. Beide Schraubenklemmen waren an einem horizontalen Stäbchen in unveränderlicher Entfernung befestigt, so daſs auch der Abstand der beiden Drahtenden ein unveränderlicher = 37 Millim. war. In diesem Abstande liefen die beiden Drähte parallel zu einander in den Kolben ein und zwar an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten des Halses, an welchen sie durch ein die Oeffnung bedeckendes Glasplättchen festgehalten wurden, das nur ihnen und dem Thermometer den Durchgang gestattete, und die Flüssigkeit vor Verunreinigung durch Staub u. s. w. schützte. Durch diese Anordnung be-

*) Die Bussole und der Stromregulator, die angewendet wurden, sind in Buff's „Grundriſs der Experimentalphysik" S. 295 und 334 näher beschrieben.

fanden sich die Platten in dem unveränderlichen Abstande von 37 Millimetern.

Das horizontale Stäbchen, an welchem die Schraubenklemmen befestigt waren, konnte mit diesen an einem Stative in vertikalem Sinne verschoben und hierdurch die Platten bis zur erforderlichen Tiefe in die Flüssigkeit eingesenkt werden. Der eine Zuleitungsdraht ging durch den Regulator zum Electromotor, der andere durch die Bussole ebendahin. Die Verbindung dieser mit dem übrigen Theile der Kette geschieht, auf 1 Meter Entfernung von der Bussole aus, durch zwei starke, mit Seide umwickelte Kupferdrähte, die dicht neben einander herlaufen, damit ihre Wirkungen auf die Nadel sich gegenseitig aufheben. Durch diese Anordnung ist die Bussole zugleich so weit entfernt von den übrigen Theilen des Apparates, dafs keine Einwirkung dieser auf die Nadel zu befürchten ist.

Um endlich die Zersetzungszelle nach Belieben aus der Kette ausschliefsen zu können, ist folgende Anordnung getroffen:



Sey a der Kolben; p und p' die beiden Polplatten in demselben. Zu der einen gelangt der Strom durch die Drahtverbindung p b r von dem Regulator R; von der anderen Platte geht er durch p' c d nach der Bussole B und von da zum Electromotor E. Wird das Drahtstück c d ausgehoben und in die Lage b d gebracht, so ist die Zersetzungszelle ausgeschlossen und ich messe dann den Leitungswiderstand der metallisch geschlossenen

Kette; bringe ich aber b d in die frühere Lage c d, so geht jetzt der Strom durch die Zersetzungszelle und von da erst nach d. Ich messe dann den Leitungswiderstand der metallisch geschlossenen Kette + dem der Zersetzungsflüssigkeit + p b + p' c. Die Gröfse p b + p' c wurde vorher experimentell bestimmt und = 0,32 Regulatorwindungen gefunden, ein Widerstand, der also bei der zweiten Abtheilung der Messung immer mit dem der metallisch geschlossenen Kette von dem *ganzen* gefundenen Widerstande abzuziehen war, um den der Flüssigkeit allein zu finden.

Auf eine vollkommene Constanz der Kette konnte ich nur dann rechnen, wenn ich vor jeder Versuchsreihe frische Schwefelsäure in die Thonzellen füllte, weil bei einiger Abnutzung derselben nicht allein eine Abnahme, sondern auch Schwankungen in der Stromstärke sich zu erkennen gaben, die oft der Wirkung einer Einschaltung von $\frac{1}{2}$ Meter Regulatordraht gleichkamen *).

Sey k die electromotorische Kraft der Kette, l der Leitungswiderstand der metallisch geschlossenen Kette, r derjenige der Flüssigkeit, n und n + n' die Anzahl Windungen, die eingeschaltet werden müssen, um zwei verschiedene Ablenkungen α und α' der Nadel zu erhalten. Weiter sey p die Gröfse des Polarisationswiderstandes, der bei der Zersetzung von Flüssigkeiten sich an den Platten als electromotorische Gegenkraft geltend macht, also von k in Abzug gebracht werden mufs, sobald die Zersetzungszelle eingeschlossen wird, so hat man folgende Formeln. Für den ersten Fall :

---

*) Da bei längerem Gebrauche der Kette die Schwefelsäure sich mehr und mehr in Zinkvitriol verwandelt, so lassen sich diese Abweichungen aus dem später (unter III.) zu betrachtenden Verhalten der Zinkplatten in Zinkvitriol erklären.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k}{l + n};\ \operatorname{tg} \alpha' = \frac{k}{l + n + n'}$$

für den zweiten Fall:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k - p}{l + r + n};\ \operatorname{tg} \alpha' = \frac{k - p}{l + r + n + n'}.$$

Aus je zwei dieser Formeln ergeben sich leicht die folgenden:

$$l + n = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n';\ k = \frac{\operatorname{tg} \alpha \,.\, \operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n'$$

$$l + r + n = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n';\ k - p = \frac{\operatorname{tg} \alpha \,.\, \operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} n',$$

welche ich meinen Rechnungen zu Grunde gelegt habe. Wählt man die Ablenkungen α und α' ein für allemal gleich, so wird die Gröfse $\frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'}$, $=$ c zu einer Constanten und die Formeln nehmen die einfachere Gestalt an:

$$l + n = c\, n' : \quad k = c \,.\, \operatorname{tg} \alpha \,.\, n'$$

$$r + l + n = c\, n' : k - p = c \,.\, \operatorname{tg} \alpha \,.\, n'.$$

Die beiden oberen dienen, um die electromotorische Kraft k und den beständigen Leitungswiderstand l der Kette zu messen; ist beides bekannt, so läfst sich aus den beiden unteren die Polarisation p und der Widerstand r der eingeschalteten flüssigen Schicht für jeden einzelen Temperaturgrad, bei welchem der Versuch angestellt wurde, ableiten.

Die Regulirung der Temperatur konnte mit hinreichender Genauigkeit durch eine Berzelius'sche Lampe bewerkstelligt werden, indem nach einiger Erfahrung sich leicht für jeden Temperaturgrad diejenige Höhe der Flamme ermitteln liefs, für welche der Zuflufs der Wärme durch diese sich mit dem Wärmeverluste des Kolbens in der Luft ins Gleichgewicht setzte, die Temperatur also constant blieb, wenigstens für die kurze Zeit der Dauer eines Versuchs. Aufserdem liefs ich, so oft ich die Temperatur erhöht hatte, einige Zeit verstreichen, bis das Ther-

mometer nicht mehr stieg, um überzeugt zu seyn, dafs die Flüssigkeit in allen ihren Theilen eine gleichförmige Temperatur angenommen habe.

Ich gehe nun zu den einzelen untersuchten Flüssigkeiten über.

I. *Schwefelsäure.*

Die angewandte Schwefelsäure wurde erhalten durch Destillation der rohen concentrirten Säure nach Entfernung der ersten Destillationsproducte. Sie wurde mit destillirtem Wasser verdünnt bis zum specifischen Gewichte von 1,24, ein Concentrationsgrad, bei welchem sie nach Horsford*) den geringsten Leitungswiderstand besitzt.

Als Polplatten dienten zwei Streifen von dünnem Platinblech, 41,5 Millimeter lang, 9 Millimeter breit, welche an den durch die Schraubenklemmen gehaltenen Platindrähten festgenietet waren. Die Oberfläche derselben wurde so klein gewählt, damit die Gasentwickelung, auf eine kleinere Fläche beschränkt, um so lebhafter vor sich gehen sollte, wodurch die Wirkung des Polarisationswiderstandes eine gleichmäfsigere werden mufste. — Die Platten wurden soweit in die Flüssigkeit eingetaucht, dafs der Spiegel eine Linie über dem oberen Rande derselben stand.

Einige der erhaltenen Resultate sind in der zweiten Spalte der folgenden Tafel zusammengestellt. Jede Zahl ist der Mittelwerth mehrerer sehr nahe übereinstimmender Versuche:

t	r	r'	d	p
21,2	4,36	4,40	— 4	10,946
26,0	4,02	4,03	— 1	10,678
30,0	3,72	3,74	— 2	10,603
55,1	2,35	2,35	0	10,372
74,4	1,77	1,74	+ 3	9,943
100,0	1,45	1,45	0	8,431.

*) Pogg. Ann. LXX, S. 238.

Ich habe die Temperaturen t als Abscissen, die zugehörigen Leitungswiderstände r als Ordinaten aufgetragen und dann in einer genauen Zeichnung die wahrscheinlichste Curve zwischen den einzelnen Versuchen hindurchgezogen. Vier aus dieser entnommene Coordinatenpaare geben nach der Gleichung

$$r = a + b\,t + c\,t^2 + d\,t^3$$

die folgende Formel:

$$r' = 6{,}4195 - 0{,}1099\,t + 0{,}0007201\,t^2 - 0{,}000001181\,t^3.$$

Die hiernach berechneten Werthe von r' finden sich, sowie ihre Vergleichung mit den beobachteten, ebenfalls in der obigen Tabelle.

Die letzte Spalte giebt unter p die Werthe des Polarisationswiderstandes, der also, wie ersichtlich, bei steigender Temperatur sich ebenfalls vermindert.

In andern Versuchsreihen, die ich schon im vorigen Winter ausgeführt habe, hatte ich, begünstigt durch mehrere sehr kalte Tage, die Untersuchungen bis zu — 20° ausgedehnt. Durch einen geringen Bleigehalt der Schwefelsäure, worauf ich damals noch nicht gehörig achtete, wurde ich jedoch verhindert, Resultate von ganz befriedigender Uebereinstimmung zu gewinnen. Auch führe ich einige derselben hier nur defshalb an, weil sie deutlicher noch, als die vorstehende Reihe zeigen, wie bedeutend der Leitungswiderstand bei niederen Temperaturen zunimmt.

t	r	t	r
— 20,0	7,31	+ 10,1	2,59
— 15,4	5,76	20	2,25
— 10,0	4,81	40	1,54
— 5,0	4,65	50	1,22
0	4,01	100	1,07.

Unreinlichkeiten, insbesondere einen Bleigehalt der Schwefelsäure erkennt man beim Durchgange des Stroms durch eine anfangs rasche, dann langsamere, aber stets fortdauernde Abnahme der Stromstärke, die um so bedeutender ist, je niedriger die Temperatur. Sie ist die Folge einer steigenden Polarisation

der Platten, wie sich unzweifelhaft daraus ergiebt, dafs sich dabei die negative Platte nach und nach mit einem Ueberzuge bedeckt. Sie findet um so weniger Statt, je reiner die Säure ist. In Folge dieser Zunahme der Polarisation während des Versuchs selbst wird der Leitungswiderstand kleiner gefunden, als er sich ohne diese Zunahme ergeben würde, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht: Für eine gegebene electromotorische Kraft k—p bringen n eingeschaltete Regulatorwindungen die Nadel auf α^0; n + n' Windungen auf α'^0; geht aber die Nadel schon während des Versuchs zurück, d. h. mindert sich der Werth von k—p; so dürfen nur n + n' — m Windungen eingeschaltet werden, um eine Ablenkung von α'^0 hervorzubringen; es wird dann die obige Formel:

$$r + l + n = c\,(n' - m) < c\,n'$$

d. h., indem l und n als unverändert vorausgesetzt werden, erscheint r kleiner. Dieser Uebelstand trat nun auch bei der zuletzt erwähnten Versuchsreihe ein, ohne dafs ich sogleich den Grund zu erkennen vermochte.

Ich werde übrigens die für reine Säure aufgestellte Versuchsreihe vervollständigen bis zu den niedrigsten Temperaturen, sobald sich im Laufe dieses Winters hierzu Gelegenheit bieten wird.

II. *Salpetersäure.*

Die untersuchte Säure wurde durch Destillation der käuflichen Salpetersäure mit Entfernung der ersten Destillationsproducte in vollkommener Reinheit gewonnen und wurde in unverdünntem Zustand angewandt; ihr specifisches Gewicht betrug 1,36. Die Versuche wurden auf dieselbe Weise angestellt, wie bei der Schwefelsäure, eine Ausdehnung derselben bis zu höheren Temperaturen wurde jedoch dadurch erschwert, dafs bei diesen, sowohl durch die vermehrte Verdunstung, als durch die eintretende Zersetzung, die Beschaffenheit der Säure sich be-

deutend verändern mufste. Ich habe mich daher begnügt, die Versuche bis zu 50° auszudehnen. Die Resultate der Beobachtungen, sowie die aus der Formel :

$$r' = 7{,}10 - 0{,}20721\, t + 0{,}004600\, t^2 - 0{,}0000379\, t^3$$

hervorgehenden finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

t	r	r'	d	p
+ 1°,8	6,78	6,74	+ 4	4,435
11 ,1	5,16	5,31	— 15	4,616
20 ,2	4,43	4,48	— 5	4,491
30	4,05	4,00	+ 5	4,187
40	3,93	3,75	+ 18	3,886
50	3,44	3,50	— 6	4,004.

III. *Zinkvitriol.*

Die Zinkvitriollösung wurde auf chemischem Wege so rein als möglich dargestellt und die letzten Spuren von Eisen durch den Strom selbst entfernt, indem dasselbe sich als Oxydhydrat abschied, und dann leicht abfiltrirt werden konnte. Die so erhaltene Lösung enthielt 64,50 pC. ZnO, SO_3 + 7 aq., oder es kamen auf 100 CC. der Lösung 96,00 Grm. Zinkvitriol.

Als Electroden dienten zwei Zinkplatten, 50 Millimeter hoch und 35 Millimeter breit. Sie wurden an Platindrähten befestigt und defshalb nur bis zu 45 Millimeter Tiefe eingesenkt. Der Abstand war derselbe, wie der der Platinplatten, = 37 Millimeter.

Wenn bei Einschlufs der Zersetzungszelle die Kette geschlossen wurde, so blieb die Stellung der Galvanometernadel nicht constant, sie ging z. B. von 20° ziemlich rasch auf ungefähr 8° zurück und hielt sich hier einige Zeit mehr oder weniger unveränderlich; statt der Abnahme war dann wieder eine Zunahme der Stromstärke zu bemerken, in Folge der bedeutenden Volumvergröfserung der negativen Polplatte durch das sich dort absetzende Zink. War die Kette eine Zeit lang geöffnet geblieben, so zeigte sich wieder eine gröfsere Ablenkung, und ich erhielt immer die frühere Ablenkung vollständig

wieder, wenn ich die positive Polplatte gereinigt hatte. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs die an der letzteren sich absetzende Schicht von Zinkoxyd den Leitungswiderstand so vermehrt, dafs er die erwähnte Verminderung der Stromstärke zur Folge hat. Da nun diese Oxydschicht sich bei nicht geschlossener Kette in der Flüssigkeit wieder löst und zwar um so leichter, je weniger beträchtlich sie war, so geht daraus die Nothwendigkeit hervor, die Versuche so anzustellen, dafs die Kette möglichst wenig geschlossen bleibt. Ich habe daher vorgezogen, den ersten Ausschlag der Nadel zu beobachten, was bis zur Genauigkeit von Zehntheilen eines Grades bei einiger Uebung leicht möglich wird. Bei mehreren hinter einander angestellten Versuchen erhielt ich immer so ziemlich dieselben Ausschläge, wie aus folgender Versuchsreihe von mittlerer Güte hervorgeht:

Regulatorwindungen:	15	25
Erster Ausschlag:	49°,0	39°,0
	49 ,0	39 ,0
	49 ,0	39 ,2
	49 ,1	39 ,0
	48 ,8	39 ,0.

Besondere Versuche ergeben dann leicht die Coëfficienten, die zur Verwandlung des ersten Ausschlags in den wirklichen Ablenkungswinkel dienen.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind die folgenden:

t	r	r′	d
9°,3	38,62	37,96	+ 66
19 ,6	28,63	28,61	+ 2
25 ,2	25,12	24,96	+ 16
31 ,0	22,72	22,06	+ 66
40	18,01	18,87	− 86
50	17,16	16,44	+ 72
60	12,56	14,29	−173
70	11,54	11,45	+ 9.

Die Werthe von r′ sind nach der Formel:
$r' = 50{,}1492 - 1{,}5288\, t + 0{,}024972\, t^2 - 0{,}00015756\, t^3$
berechnet.

Die vorige Lösung wurde nun mit dem gleichen Volume Wasser verdünnt, so dafs sie jetzt 38,58 pC. $ZnO, SO_3 + 7$ aq. enthielt (auf 100 CC. Lösung 48,00 Grm. Vitriol) und wurden die Versuche für diese Lösung wiederholt. Es ergaben sich die folgenden Resultate, die Werthe von r′ nach der Formel:
$r' = 46{,}017 - 0{,}9789\, t + 0{,}0116835\, t^2 - 0{,}00005426\, t^3$
berechnet:

t	r	r′	d
15°	33,78	33,78	0
22,5	29,39	29,29	+ 10
42	21,58	21,49	+ 9
50	19,58	19,50	+ 8
60	18,65	17,62	+ 103
70	16,12	16,13	— 1
80	14,36	14,70	— 34
90	12,84	13,00	— 16.

IV. *Kupfervitriol.*

Die Lösung wurde in vollkommener Reinheit gewonnen durch Auflösen von galvanisch gefälltem Kupfer in concentrirter Schwefelsäure, Umkrystallisiren und Auflösen in soviel Wasser, dafs die Lösung 26,49 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq. enthielt.

Dieselben Schwierigkeiten, wie bei dem Zinkvitriol, zeigten sich auch hier, wenn auch in geringerem Mafse, da das die Platte bedeckende Kupferoxyd sich leichter wieder aufzulösen scheint, als das Zinkoxyd. Bei Beobachtung des ersten Ausschlags und bei Anwendung gröfserer Platten erhielten daher die Resultate einen etwas höheren Grad von Sicherheit, als bei dem Zinkvitriol. Ich wandte dünne Kupferplatten an von 43 Mill. Höhe und 58,5 Mill. Breite, bog dieselben so, dafs sie

einer halben Cylinderfläche entsprachen, deren Durchmesser = dem des Kolbenhalses, und senkte sie so parallel zu einander in die Flüssigkeit (bis zu 40 Mill. Tiefe), wobei jedoch der Abstand der Drähte der frühere blieb, nämlich = dem der Oeffnung des Kolbens.

Um zugleich die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Concentration des Kupfervitriols zu bestimmen, habe ich durch fortgesetzte Verdünnung dieser ersten Lösung mir noch drei weitere gebildet und diese ebenso untersucht, wie die erste. Ich gebe in dem Folgenden die beobachteten Resultate mit den aus den Formeln berechneten; die Formeln wurden erhalten, wie früher :

Erste Lösung.

Enthält 26,49 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq.:

$$r' = 33{,}0445 - 0{,}79254\, t + 0{,}008983\, t^2 - 0{,}00003587\, t^3 :$$

t	r	r'	d
16,4	22,15	22,30	— 15
20,7	20,24	20,17	+ 7
25,7	18,56	18,00	+ 56
30,0	15,60	16,38	— 78
35,0	14,55	14,77	— 22
40	13,63	13,42	+ 21
50	11,60	11,39	+ 21
70	9,43	9,28	+ 15
90	8,01	8,33	— 32
100	7,75	7,75	0.

Zweite Lösung.

Enthält 21,83 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq. :

$$r' = 32{,}277 - 0{,}55747\, t + 0{,}004848\, t^2 - 0{,}00001461\, t^3 :$$

t	r	r'	d
17,0	24,25	24,13	+ 12
19,2	23,33	23,26	+ 7
21,2	22,59	22,50	+ 9
25,0	20,47	21,14	— 67
31,2	19,22	19,16	+ 6
35,0	18,68	18,08	+ 60
40,5	16,88	16,68	+ 20
50,0	14,69	14,70	— 1
70	11,79	12,00	— 21
90	10,90	10,72	+ 18
100	10,91	10,40	+ 51.

Dritte Lösung.

Enthält 14,60 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq. :

$$r' = 40{,}4443 - 0{,}8386\, t + 0{,}0090135\, t^2 - 0{,}00003472\, t^3 :$$

t	r	r'	d
14,5	29,66	30,07	— 41
20,1	27,18	26,95	+ 23
26,0	24,56	24,12	+ 44
30,5	22,03	22,27	— 24
40,0	19,23	19,10	+ 13
50	16,51	16,71	— 20
60	15,70	15,08	+ 62
80	12,88	13,26	— 38
100	11,86	12,00	— 14.

Vierte Lösung.

Enthält 9,62 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq. :

$$r' = 51{,}661 - 1{,}14555\, t + 0{,}01324\, t^2 - 0{,}000053503\, t^3 :$$

t	r	r'	d
16,2	36,31	36,35	— 4
20,5	31,91	33,28	— 137
27,0	28,62	29,33	— 71
33,2	25,82	26,27	— 45
41,0	23,31	23,26	+ 5
50	20,93	20,80	+ 13
65	18,40	18,45	— 5
80	(18,59)	17,36	+ 123
100	(16,61)	16,00	+ 61.

Innerhalb der Temperaturgrenzen, für welche es von practischem Interesse seyn kann, nämlich zwischen 14° und 30° habe ich nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} r = a + b\,p + c\,p^2 + d\,p^3 \\ + (e + f\,p + g\,p^2)\,t \\ + (h + i\,p)\,t^2 \\ + k\,t^3 \end{aligned}$$

aus 10 der vorigen Versuche die folgende Formel berechnet, welche den Leitungswiderstand r als Function der Temperatur t und des Procentgehaltes p der Lösung giebt:

$$\begin{aligned} r'' = 100{,}705 - 7{,}55128\,p + 0{,}289896\,p^2 - 0{,}00381569\,p^3 \\ - (1{,}90774 - 0{,}10413\,p + 0{,}0023508\,p^2)\,t \\ + (0{,}014003 - 0{,}0001795\,p)\,t^2 \\ - 0{,}00003968\,t^3. \end{aligned}$$

Die aus dieser Formel rückwärts für die obigen Concentrationsgrade berechneten Gleichungen:

Lösung I: $p = 26{,}49$; $r'' = 33{,}179 - 0{,}79883\,t + 0{,}009248\,t^2 - 0{,}00003968\,t^3$

Lösung II: $p = 21{,}83$; $r'' = 34{,}319 - 0{,}75474\,t + 0{,}010085\,t^2 - 0{,}00003968\,t^3$

Lösung III: $p = 14{,}60$; $r'' = 40{,}366 - 0{,}88853\,t + 0{,}011382\,t^2 - 0{,}00003968\,t^3$

Lösung IV: $p = 9{,}62$; $r'' = 51{,}494 - 1{,}12349\,t + 0{,}012276\,t^2 - 0{,}00003968\,t^3$

unterscheiden sich nicht viel von den dort gegebenen, und sie ergeben für die Widerstände innerhalb der Temperaturgrenzen von 14° — 30° auch keine bedeutenden Abweichungen von den Versuchen, wie die folgenden Zusammenstellungen zeigen:

Erste Lösung.

t	r	r'	r''
16,4	22,15	22,30	22,39
20,7	20,24	20,17	20,25
25,7	18,56	18,00	18,08
30,0	15,60	16,38	16,47
35,0	14,55	14,77	14,85

Zweite Lösung.

t	r	r'	r''
17,0	24,25	24,13	24,21
19,2	23,33	23,26	23,26
21,2	22,59	22,50	22,47
25,0	20,47	21,14	21,13
31,2	19,22	19,16	19,38.

Dritte Lösung.

t	r	r'	r''
14,5	29,66	30,07	29,75
20,1	27,18	26,95	26,78
26,0	24,56	24,12	24,26
30,5	22,03	22,27	22,73

Vierte Lösung.

t	r	r'	r''
16,2	36,31	36,35	36,35
20,5	31,91	33,28	33,28
27,0	28,62	29,33	29,33
33,2	25,82	26,27	26,27.

Ein einzelner Versuch mit einer Lösung von 17,89 pC. Gehalt bei 30° angestellt, ergab r = 20,94; die Rechnung ergiebt r'' = 21,28.

Zur gröfseren Bequemlichkeit für die practische Benutzung habe ich nach der allgemeinen Formel die folgende Tabelle berechnet:

	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°
8	42,10	40,35	38,68	37,10	35,60	34,18	32,84	31,57	30,38
10	37,23	35,70	34,26	32,90	31,62	30,42	29,28	28,23	27,24
12	33,50	32,16	30,91	29,73	28,63	27,60	26,64	25,75	24,94
14	30,74	29,56	28,45	27,41	26,45	25,56	24,74	23,99	23,30
16	28,74	27,66	26,66	25,74	24,88	24,08	23,37	22,72	22,11
18	27,33	26,33	25,41	24,55	23,76	23,03	22,37	21,77	21,23
20	26,33	25,37	24,48	23,65	22,89	22,19	21,55	20,97	20,45
22	25,58	24,62	23,72	22,89	22,12	21,41	20.76	20,16	19,62
24	24,83	23,84	22,90	22,02	21,21	20,45	19,74	19,09	18,49
26	23,95	22,88	21,87	20,91	20,01	19,16	18,37	17,63	16,93
28	22,75	21,57	20,43	19,36	18,34	17,37	16,45	15,58	14,74.

Die obere Querspalte enthält die Temperaturen, die vordere Längenspalte die Procente, innerhalb der Grenzen der der obigen Gleichung zu Grunde gelegten Versuche, die übrigens, wie ich glaube, die für die practische Anwendung wichtigen Fälle einschliefsen *). Ich hätte gewünscht, auch für den Kupfervitriol die Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen anstellen zu können. Allein schon bei den oben angeführten früheren Versuchen für die Schwefelsäure wurde mir diefs nur dadurch möglich, dafs durch eine sehr niedere Temperatur der umgebenden Luft, die Kältemischung so lange, als eine Versuchsreihe dauerte, constant blieb. Es ist diefs bei den niederen Temperaturen um so mehr wesentliches Erfordernifs, als bei diesen eine sehr geringe Aenderung der Temperatur schon bedeutende Modificationen im Leitungswiderstande zur Folge hat. Noch in weit höherem Grade, als bei der Schwefelsäure, ist diefs bei dem Kupfervitriol der Fall, wie sich aus den Formeln ergiebt. Der Mangel einer constanten Temperatur hatte also hier noch einen nachtheiligeren Einflufs. Dazu kommt, dafs die Widerstände, in Folge einer noch gröfseren Temperaturerniedrigung, so grofs geworden wären, dafs sie sich mit den angewandten Apparaten mit Sicherheit nicht mehr hätten bestimmen lassen. Bei Anwendung einer Kupfervitriollösung zu solchen galvanischen Versuchen, bei denen ein zu grofser Wechsel des Leitungswiderstandes störend seyn kann, ist es daher räthlich, die Flüssigkeit vorher etwas zu erwärmen; für die weiter dann noch eintretenden Temperaturdifferenzen mögen die Resultate der Tabelle die Aenderungen des Leitungswiderstandes ergeben.

---

*) Die concentrirteste Lösung von 28 pC. ist etwa bei 20° gesättigt.

Um die gefundenen Leitungswiderstände auf *absolutes Mafs* zurückzuführen, war es nöthig, den absoluten Widerstand wenigstens Einer Flüssigkeit zu bestimmen und die andern mit dieser zu vergleichen. Ich habe daher zuerst den Widerstand des Kupfervitriols, bezogen auf den Draht des Regulators, mittelst des folgenden Apparates gemessen. In die Mitte einer runden Kupferplatte wurde senkrecht zu deren Fläche ein Glasrohr von 7 Millimeter Durchmesser und 43 Centimeter Länge eingekittet. Dieses Glasrohr ging durch die Mitte einer zweiten, der ersten vollkommen gleichen Kupferplatte, die sich dann in eine, das Glasrohr umschliefsende kupferne Hülse fortsetzte, so dafs diese sammt der Platte auf dem Glasrohre sich bequem hin- und herschieben liefs und die beiden Platten, unter sich in unveränderlicher paralleler Stellung, einander mehr oder weniger genähert werden konnten. Innerhalb des Glasrohrs war an der ersten Platte ein starker Kupferdraht eingelöthet, der über das Glasrohr hinausragte; ein zweiter Draht konnte an dem oberen Ende der Hülse befestigt werden. Diejenigen Seiten der Platten, welche einander zugekehrt waren, blieben rein metallisch, alle andern Theile wurden mit starkem Firnifs überzogen. In einem 3 Decimeter hohen Glascylinder mit Fufs, dessen Durchmesser gleich dem der Platten war, befand sich der Kupfervitriol. Wurde nun der beschriebene Apparat in diesen Glascylinder eingesenkt und dann so in den Kreis der galvanischen Kette eingeschlossen, dafs der Strom durch den einen der beiden erwähnten Drähte ein-, durch den andern austrat, so mufste derselbe die zwischen den beiden Platten enthaltene Kupfervitriolschicht durchlaufen, und es erübrigte nur, den Widerstand dieser Schicht von bekanntem Querschnitt für eine bestimmte Entfernung der Platten auszumitteln. Als Index für diese Entfernung diente die Verschiebung des oberen Randes der Hülse auf dem Glasrohre.

Um jeden Einflufs einer etwaigen Polarisation an den

Platten zu vermeiden, nahm ich als Ausgangspunkt für die Versuche eine bestimmte Stellung der Platten in 11,4 Millimeter Entfernung. Der Widerstand dieser Schicht wurde dann immer mit dem der übrigen Theile der Kette von dem ganzen (mit Einschlufs der weiteren Kupfervitriolschichten) gefundenen Widerstande abgezogen.

Die Versuche gelten für eine mittlere Temperatur von 13°,3, indem ich die Flüssigkeit immer bis zu 13° (beiläufig die Zimmertemperatur) erkalten liefs, von wo aus sie sich während des Versuchs immer um etwas (im Maximum bis zu 13°,7) erwärmte. — Die untersuchte Lösung hatte 17,89 pC. Kupfervitriol gefällt.

Aus den bei den früheren Versuchen mit Kupfervitriol angeführten Gründen wollte ich den Strom nicht zu lange im Gang lassen und beobachtete daher für zwei verschiedene Einschaltungen von Regulatordraht die ersten Ablenkungen δ. Jeder der folgenden Werthe von δ ist das Mittel aus 5 bis 8 Versuchen, wobei die gröfste Abweichung vom Mittel etwa ± 0°,3 beträgt.

I. Versuchsreihe.

t = 13°,0 — 13°,2 : 6 Bunsen'sche Elemente.

Abstand der Platten in Centimetern	Regulatorwindungen	Erster Ausschlag δ	Entsprechende feste Ablenkungen α	Berechnete Widerstände
1,14	20	61,10	37°2′	32,32
	60	37,50	23°9′	
2,50	10	58,21	35°17′	44,26
	60	32,55	20°13′	
1,14	20	62,14	37°40′	29,48
	60	37,44	23°7′	
2,50	10	58,06	35°11′	45,30
	60	32,72	20°19′	
1,14	20	62,50	37°53′	30,40
	60	38,00	23°27′	
2,50	10	58,76	35°37′	45,30
	60	33,18	20°37′	

II. Versuchsreihe.

$t = 13^{\circ},2 - 13^{\circ},4$: 8 Elemente.

Abstand der Platten in Centimetern	Regulatorwindungen	Erster Ausschlag δ	Entsprechende feste Ablenkungen α	Berechnete Widerstände
2,50	20	61,72	37°28′	48,75
	60	42,14	25°51′	
4,57	0	60,14	36°27′	72,19
	60	35,37	21°58′	
2,50	20	61,77	37°26′	48,83
	60	42,12	25°50′	
4,57	0	60,18	36°28′	71,82
	60	35,30	21°56′	

III. Versuchsreihe.

$t = 12^{\circ},8 - 13^{\circ},7$: 8 Elemente.

Abstand der Platten in Centimetern	Regulatorwindungen	Erster Ausschlag δ	Entsprechende feste Ablenkungen α	Berechnete Widerstände
2,50	20	60,92	36°57′	48,62
	60	41,42	25°25′	
4,57	0	59,18	35°52′	71,28
	60	34,64	21°26′	
2,50	20	61,36	37°11′	47,89
	60	41,60	25°31′	
4,57	0	59,68	36°10′	71,56
	60	34,92	21°41′	
2,50	20	61,66	37°22′	48,04
	60	41,86	25°41′	
6,20	0	49,84	30°23′	89,20
	60	30,90	19°19′	
2,50	20	61,66	37°22′	47,39
	60	41,72	25°36′	
6,20	0	49,94	30°27′	89,64
	60	31,04	19°24′	
4,57	0	60,26	36°31′	71,27
	60	35,26	21°54′	
6,20	0	50,24	30°38′	88,42
	60	31,10	19°26′	
4,57	0	60,46	36°38′	70,87
	60	35,30	21°56′	
6,20	0	50,50	30°49′	88,05
	60	31,26	19°32′	

Aus der ersten Versuchsreihe ergeben sich für den Abstand von 2,50 — 1,14 = 1,36 Cent. der Platten die unter A stehenden Widerstände, aus der zweiten und dritten Versuchsreihe für die Entfernung : 2,07 Cent. die unter B stehenden Widerstände :

A	B
13,36	23,40
15,30	23,17
15,36	23,03
14,90	23,53
im Mittel 14,73.	23,60
	im Mittel 23,35.

Ferner ergeben sich aus der dritten Versuchsreihe für den Abstand 6,20 — 2,50 = 3,70 die unter C und für den Abstand 6,20 — 4,57 = 1,63 die unter D stehenden Widerstände :

C	D
41,49	17,76
42,03	17,35
im Mittel 41,76.	17,36
	im Mittel 17,49.

Durch Subtraction der beiden vorhergehenden Resultate erhält man für diese Entfernung

18,41

im Mittel also 17,95. Berechnet man diese Widerstände für 5 Cent. Entfernung, so erhält man die Werthe :

54,15
56,40
56,47
im Mittel 55,67.

Aus dem Querschnitte des Cylinders = 31,63 Quadratcentimeter und dem Durchmesser des Glasrohrs = 0,7 Centimeter, berechnet sich der Querschnitt der Flüssigkeitsschicht = 31,245 Quadratcentimeter. Reducirt man daher von diesem Querschnitt und der Länge von 5 Centimetern den gefundenen Widerstand 55,67 auf den einer Regulatorwindung von 1,776 Quadratmillimeter Querschnitt und 75 Centimeter Länge, so findet man den absoluten Widerstand des Kupfervitriols :

$$R = \frac{55{,}67 \,.\, 3124{,}5 \,.\, 75}{1{,}776 \,.\, 5} = 1469100$$

d. h. der Leitungswiderstand einer Kupfervitriolschicht von 17,89 pC. Gehalt bei 13°,3 C. ist 1469100 mal gröfser als der eines Neusilberdrahtes von gleicher Länge und Dicke *).

Horsford giebt in seiner oben citirten Abhandlung den Widerstand einer Kupfervitriollösung, welche in 100 CC. 15,093 Grm. wasserfreies Salz enthält, d. h. einer Lösung von 20,83 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq. bei 20° C.

$$= 972320.$$

1) Die Tabelle giebt für diese Lösung den Widerstand 23,33, während für die Lösung von 17,89 pC. bei 13°,3 nach der obigen allgemeinen Formel der Widerstand sich auf 27,765 berechnet. Der absolute Widerstand der Horsford'schen Lösung würde also nach den obigen Versuchen im Glascylinder

$$= \frac{1469100 \,.\, 23{,}33}{27{,}765} = 1234400$$

seyn.

2) Wegen der nicht unbedeutenden Verschiedenheit dieser beiden Resultate habe ich den Versuch in dem Glascylinder nach der von Horsford angewandten Methode für eine chemisch reine Lösung von 13,50 pC. $CuO, SO_3 + 5$ aq. wiederholt. Ich schaltete nämlich die Flüssigkeit bei einer bestimmten Entfernung der Platten in den Kreis der galvanischen Kette ein, brachte mit Hülfe des Regulators die Nadel zu einer festen Ablenkung, vergröfserte dann den Abstand der Platten um eine gemessene Länge und sah, wieviel Regulatorwindungen aus der Kette ausgezogen werden mufsten, um die Nadel auf dieselbe Ablenkung zu bringen. Es mufste zwar bei dieser Methode die Kette längere Zeit geschlossen bleiben; allein es zeigte sich, dafs diefs bei der gröfseren Oberfläche der Platten hier die

*) Der Leitungswiderstand des Regulatordrahts ist 12,401 mal gröfser als der des reinen Silbers.

Nachtheile nicht hatte, die sich bei den Versuchen in dem Glaskolben mit kleinen Kupferplatten ergaben. — Das Mittel aus mehreren Versuchen ergab für 5 Centimeter Entfernung den Widerstand = 59,79 Regulatorwindungen. Die Temperatur betrug 15°. Es ergiebt sich hiernach der absolute Widerstand dieser Lösung bei 15° $= \frac{59{,}79 \,.\, 3124{,}5 \,.\, 75}{1{,}776 \,.\, 5} = 1577800.$ Nach der Tabelle verhält sich aber der Widerstand einer Lösung von 13,5 pC. bei 15° zu dem einer Lösung von 20,83 pC. bei 20°, wie 30,82 : 23,33. Hiernach würde der absolute Widerstand für die Horsford'sche Lösung

$$= 1194300$$

seyn.

3) Dieselbe Lösung untersuchte ich jetzt in dem von Horsford angewandten Kasten und fand für 5 Centim. Abstand und 2460 Quadratmillimeter Querschnitt den Widerstand = 79,20 Windungen bei 14° Temperatur. Hieraus der absolute Widerstand = 1495950; reducirt man diesen auf die Horsford'sche Lösung bei 20°, so wird er

$$= 1110400.$$

4) Endlich habe ich eine, jedoch nicht chemisch reine Lösung von 13,92 pC. bei 15° in dem Horsford'schen Kasten auf dieselbe Weise untersucht und fand den Widerstand = 1507400, was auf die Lösung von 20,83 pC. bei 20° Temperatur reducirt

$$1162180$$

giebt.

Den gröfsten Werth lege ich auf das zweite dieser Resultate (das zugleich dem Mittel aus allen vieren: 1175320, ziemlich nahe kommt), weil die Anwendung des Cylinders eine gröfsere Genauigkeit als die des Kastens erwarten läfst, und weil ich glaube, dafs die *unmittelbare* Bestimmmung der Widerstände der bei den ersten Versuchen angewandten *Berechnung* derselben aus

zwei Ablenkungen, vorzuziehen ist. Ich gebe daher den Werth

1194300

als den wahrscheinlichsten Ausdruck für den Leitungswiderstand einer Kupfervitriollösung von 20,83 pC. bei 20° Temperatur.

Die zweite von Horsford untersuchte Kupferlösung enthält 11,06 pC. Reducirt man den dafür gefundenen Widerstand 1410200 auf die erste Lösung von 20,83 pC., so erhält man den Werth

1053100

statt 972320.

Nach den Versuchen von Edm. Becquerel *) würde sich der Widerstand derselben Lösung bei 20° auf ungefähr

1305400

berechnen. Meine Resultate liegen also zwischen denen von Horsford und Becquerel.

In Poggend. Annalen Bd. XLIV, S. 349 findet sich eine Abhandlung von Lenz, welche die Bestimmung des absoluten Widerstandes einer Kupfervitriollösung durch einen magnetelectrischen Strom zum Gegenstand hat. Er findet den Widerstand = 6857500 mal dem des metallischen Kupfers, für eine bei 14°,5 gesättigte Lösung. Wenn das zur Einheit gewählte Kupfer chemisch rein war, so ergiebt sich hieraus der Widerstand auf Regulatorwindungen bezogen $= \frac{6857500}{11,286} = 607400$, offenbar viel kleiner als die sämmtlichen gefundenen Widerstände. Eine genauere Vergleichung mit meinen Resultaten ist jedoch nicht möglich, da, wie ich aus eignen Erfahrungen weiſs, durch bloſse Angabe der Sättigungstemperatur der Gehalt einer Lösung noch nicht genau gegeben ist.

Im Ganzen geht aus dem Gesagten hervor, daſs die Versuche in dem Kasten mit denen in dem Glascylinder angestellten

---

*) a. a. O.

so ziemlich gleiche Resultate geben. Ich habe daher zur Bestimmung des absoluten Widerstandes der Schwefelsäure mich ebenfalls des Kastens bedient mit Anwendung von Platinplatten; einige meiner unmittelbar erhaltenen Resultate setze ich zur Probe hierher. Die Anfüllungshöhe betrug 38,5 Millim. t = 20°,6. Die Galvanometernadel wurde constant auf 26° gehalten.

Abstand der Platten in Cent.	Widerstand in Regulatorwind.	Differenz der Widerstände	Widerstand für 5 Cent.
5	13,45		
10	10,95	2,50	2,50
5	13,45		
12,5	9,67	3,73	2,49
5	13,34	3,70	2,46
12,5	9,62		
7,5	12,12	2,53	2,53
12,5	9,57	2,49	2,49
7,5	12,00	2,49	2,49
12,5	9,45		
5	13,14	3,68	2,45
12,5	9,47		

Im Mittel also für 5 Centim. 2,49 Windungen, woraus der absolute Widerstand $\frac{2,49 \,.\, 38,5 \,.\, 75 \,.\, 75}{1,776 \,.\, 5} = 60725$. Reducirt man diesen nach der für die Schwefelsäure gegebenen Formel auf 20°, so wird er

$$= \frac{60725 \,.\, 4,50}{4,45} = 61430.$$

Horsford hatte dafür den Werth 56180 gefunden.

Verschweigen darf ich jedoch nicht, dafs meine Schwefelsäure, obwohl durch sorgfältig geleitete Destillation gewonnen, gleichwohl nicht absolut rein war, wie sich aus der nach und nach während des Versuchs etwas, wenn auch sehr wenig steigenden Polarisation ergab.

Da nach meinen Versuchen bei 20° der Widerstand der

Salpetersäure dem der Schwefelsäure gleich ist, so ist also auch der der letzteren bei 20° = 61430. — Nach den Versuchen von Becquerel berechnet sich der Widerstand einer Salpetersäure von etwas geringerem specifischem Gewichte (1,33), als die meinige, bei 20° auf 76030.

Bei dem Zinkvitriol endlich habe ich, um den durch das rasche Absetzen des Zinks an der negativen Platte entstehenden Unannehmlichkeiten zu begegnen, vorgezogen, die Versuche zwar in dem von Horsford gebrauchten Kasten, aber nach der bei meinen ersten Versuchen mit Kupfervitriol im Glascylinder angewandten Methode anzustellen; ich fand für die zweite der früheren Zinklösungen, welche in 100 CC. 48,00 Grm. ZnO, SO_3 + 7 aq. enthält, bei 13° den absoluten Widerstand = 1018100, also bei 20° nach der beim Zinkvitriol gegebenen Formel :

$$= \frac{1018100 \,.\, 30{,}68}{35{,}15} = 888630.$$

Für die erste Lösung ergiebt sich aus der Vergleichung mit den früheren Versuchen der Widerstand

$$= \frac{888630 \,.\, 28{,}30}{30{,}68} = 819700.$$

Horsford findet für eine weit verdünntere Lösung 1896000. Dividirt man die gefundenen absoluten Widerstände mit den entsprechenden Werthen, welche sich aus den für die verschiedenen Flüssigkeiten gegebenen Formeln berechnen, so erhält man die folgenden Coëfficienten, mit welchen diese Formeln zu multipliciren sind, um die Widerstände in absolutem Maſse zu geben :

Schwefelsäure	13650
Salpetersäure	13650
Zinkvitriol	28960
Kupfervitriol	51190.

Ueber die Verbindungen der Sulfocarbaminsäure;

von Dr. *Heinrich Debus*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Marburg.

Erste Abhandlung.

Es sind nun bereits 25 Jahre verflossen seitdem Zeise seine schöne Arbeit *) über die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Schwefelkohlenstoff dem Publikum übergab. Die Resultate dieser, für die damalige Zeit mit seltener Sorgfalt ausgeführten Untersuchung, waren die Entdeckung des Ammoniumsulfocarbonats, und wie ich unten zeigen werde des sulfocarbaminsauren Ammoniumsulfurets, welches Zeise irrthümlich als Schwefelwasserstoff - Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfurenat von Berzelius) nach der Formel : C_2NHS_2, AmS betrachtete.

Wenn Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und wasserfreier Alkohol zusammengebracht werden, so beobachtet man nebeneinander zwei Processe, 1) die Bildung von Ammoniumsulfocarbonat und Schwefelcyanammonium, 2) die unmittelbare Vereinigung von 2 At. Ammoniak mit 2 At. Schwefelkohlenstoff zu sulfocarbaminsauren Ammoniumsulfuret. Concentrirte Flüssigkeiten, eine Temperatur von 30 bis 40°, und Vorherrschen des Ammoniaks im Verhältnifs zum Schwefelkohlenstoff, sind Bedingungen, die das Auftreten der unter 1) erwähnten Körper, wogegen verdünntere Auflösungen von Ammoniak in Alkohol, überschüssiger Schwefelkohlenstoff und eine Temperatur von 10 bis 15° die Bildung der unter 2) angeführten Substanz vorzugsweise befördern.

---

*) Schweigger's Journal Bd. XLI, S. 98.

Was die Darstellung der erwähnten Verbindungen anbetrifft, so verweise ich auf die oben citirte Abhandlung.

Sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret.

Das Salz krystallisirt in langen dünnen citronengelben Prismen, welche einen schwachen Geruch nach Schwefelammonium besitzen, und sich in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger auflösen.

Aus einer concentrirten wässerigen Lösung derselben scheiden Salzsäure und Schwefelsäure die Sulfocarbaminsäure in Verbindung mit Schwefelwasserstoff als ein farbloses Oel ab, welches sich sehr schnell in nicht weiter untersuchte Producte zersetzt, unter denen aber Schwefelcyanwasserstoff in bedeutender Menge auftritt. Bringt man eine verdünte Auflösung des Salzes mit Salzsäure zusammen, so wird eine höchst geringe Menge eines weifsen flockigen Körpers ausgefällt, während die ganze Flüssigkeit unklar wird. Nach mehreren Tagen findet man auf dem Boden des Gefäfses einen flüssigen Körper, welcher alle Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs besitzt. Die Auflösung selbst riecht nach Cyansäure und enthält viel Schwefelcyanwasserstoff.

In feuchter Luft zerfliefst das sulfocarbaminsaure Ammoniumsulfuret zu einer trüben Flüssigkeit, welche fast nur aus Schwefelcyanammonium zu bestehen scheint. Mit Kalilauge erwärmt zersetzt sich dasselbe in Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Wasser und Ammoniak. $C\,N\,H_2\,S;\ CS_2\,NH_4\,S + 3\,KO = 3\,HO + 2\,KS + C_2\,N\,S,\ KS + N\,H_3$. Chlor, Jod und Brom entziehen demselben das Ammonium unter Abscheidung eines Körpers, der nach der Formel $C_2\,N\,H_2\,S_4$ zusammengesetzt ist.

I. 0,168 Grm. im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,070 Grm. Kohlensäure und 0,090 Grm. Wasser.

II. 0,311 Grm. gaben 0,131 Kohlensäure und 0,155 Wasser. In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet		
	I.	II.	Aeq.		
Kohlenstoff	11,31	11,48	2	12	10,90
Wasserstoff	5,9	5,53	6	6	5,45
Stickstoff	„	„	2	28	„
Schwefel	„	„	4	64	„
				110.	

Wenn man die geringe Beständigkeit dieser Substanz berücksichtigt, so sind die geringen Abweichungen zwischen den beobachteten und gefundenen Zahlen leicht erklärbar. Wäre die Formel, welche Zeise aufgestellt hat, richtig, so hätten 12,9 pC. Kohlenstoff und 6,5 pC. Wasserstoff gefunden werden müssen.

Das sulfocarbaminsaure Ammoniumsulfuret giebt mit schwefelsaurem Nickeloxydul einen gelbgrünen Niederschlag, der in Ammoniak und Salzsäure löslich ist. Mit Wasser gekocht färbt sich derselbe dunkelgrün, während man in der Flüssigkeit Schwefelcyanwasserstoff nachweisen kann. Schwefelsaures Kobaltoxydul verhält sich wie das entsprechende Nickelsalz.

Quecksilberchlorid fällt dasselbe weifs. Der Niederschlag wird auf Zusatz von Salzsäure stärker. Es scheint, als wenn ein Theil des Chlorids zu Chlorür reducirt würde, und die Wirkung dieselbe zu seyn, wie sie durch die Salzbilder hervorgebracht wird.

Salpetersaures Uranoxyd giebt mit dem sulfocarbaminsauren Ammoniak eine blutrothe Flüssigkeit, ohne dafs eine Fällung beobachtet wird.

Schwefelsaures Ceroxydul mit einer Auflösung desselben Salzes gemischt, scheidet lange glänzende, farblose Nadeln ab, welche kein Cer enthalten.

Salpetersaures Wismuthoxyd bringt einen starken gelben, in Salzsäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag her-

vor, der aber durch das letztere Reagens eine braune Farbe annimmt.

Arsenige Säure liefert einen weifsen Niederschlag, dessen Farbe, wenn er einige Zeit im feuchten Zustand aufbewahrt wird, in die gelbe übergeht. Er ist leicht löslich in Ammoniak.

Platinchlorid giebt einen starken gelbbraunen Niederschlag, der, wenn er mit Wasser gekocht wird, eine dunkelbraune Farbe annimmt und in Salzsäure unlöslich ist.

Wenn concentrirte Auflösungen von sulfocarbaminsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Chromoxyd gemischt werden, so scheiden sich nach ¼ Stunde eine Menge kleiner farbloser Nadeln aus, die Chrom und Schwefel enthalten. Nach mehreren Stunden setzt sich aus der Mutterlauge eine blaue Substanz ab.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd bildet mit demselben einen gelbweifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Aehnlich verhält sich Zinnchlorür und Antimonsuperchlorid.

Sulfocarbaminsaures Bleisulfuret.

Wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Die weifse Farbe desselben geht bei dem Trocknen etwas in das Rothe über. Mit Kalilauge erwärmt zersetzt sich dasselbe in Schwefelblei, Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Zeise giebt an, dafs diese Verbindung in Wasser suspendirt, oft schon nach 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur zerstört sey. Das von mir dargestellte Salz wurde zwischen Papier an der Luft getrocknet, ohne dafs eine Veränderung desselben wahrgenommen werden konnte. Wenn man das sulfocarbaminsaure Bleisulfuret mit Wasser kocht, so schwärzt sich dasselbe unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoff.

0,676 Grm. gaben, im luftleeren Raum getrocknet, 0,155 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser.

0,501 Grm. gaben, mit Salpetersäure oxydirt und mit

Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, 0,384 schwefelsaures Bleioxyd.

In Procenten :

	gefunden	Aeq.	berechnet	
Kohlenstoff	6,25	2	12	6,12
Wasserstoff	1,13	2	2	1,02
Blei	52,3	1	103,8	53,06
Schwefel	"	4	64,0	"
Stickstoff	"	1	14,0	"
			195,8.	

Die ältere Formel verlangt 6,7 pC. Kohle und 58 pC. Blei.

Sulfocarbaminsaures Zinksulfuret.

Wenn man zu einer Auflösung der Ammoniakverbindung schwefelsaures Zinkoxyd so lange zufügt, bis der erhaltene Niederschlag nicht wieder aufgelöst wird, das Ganze hierauf filtrirt und mit kaltem Wasser auswäscht, so bleibt diese Zinkverbindung als ein weifses Pulver auf dem Filter zurück. Zeise betrachtet dieselbe als Zinksulfocarbonat und giebt an, dafs das sulfocarbaminsaure Zinksulfuret *), aus der Mutterlauge, bei ruhigem Stehen der Letztern in olivengrünen pyramidalen Krystallen erhalten würde. Ich habe diese Krystalle nicht bekommen, wohl aber noch geringe Mengen des anfänglich gefällten Zinksalzes.

0,325 Grm. gaben 0,117 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 Theile :

	gefunden	Aeq.	berechnet	
Kohlenstoff	9,81	2	12	9,65
Wasserstoff	1,88	2	2	1,60
Schwefel	"	4	64	"
Stickstoff	"	1	14	"
Zink	"	1	32,3	"
			124,3.	

*) Nach ihm Zinksulfurenat = C_2 N H S_2, Zn S.

Die Formel C_2 N H S_4 Zn verlangt 11,2 pC. Kohlenstoff.

Sulfocarbaminsaures Kupfersulfuret.

Dasselbe wird aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver.

0,282 Grm. gaben 0,100 Kohlensäure und 0,044 Wasser.

0,279 Grm. gaben 0,092 Grm. Kupferoxyd.

0,389 Grm. gaben 0,750 Grm. Platinchloridammonium.

0,168 Grm. gaben 0,622 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Daten geben für 100 Theile :

		berechnet		
	gefunden	Aeq.		
Kohlenstoff	9,67	2	12	9,69
Wasserstoff	1,73	2	2	1,61
Schwefel	50,90	4	64	51,68
Stickstoff	12,11	1	14	11,33
Kupfer	26,32	1	31,8	25,69
	100,73		123,8	100,00.

Die Formel, welche Zeise aufstellt, verlangt 44 pC. Schwefel.

Die erwähnten Verbindungen sind im Allgemeinen durch ihre Neigung ausgezeichnet, schon bei gelindem Erwärmen, oder Behandlung mit Alkalien, in Schwefelwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelmetall zu zerfallen. Der Kork mit dem das Gefäfs verschlossen war, in dem das vollkommen getrocknete Kupfersalz aufbewahrt wurde, färbte sich roth, von Schwefelcyaneisen. Man mufs daher bei der Darstellung dieser Körper die Temperatur möglichst niedrig halten, und so schnell wie es die Umstände erlauben arbeiten.

Zwei Atome kohlensaures Ammoniumoxyd minus zwei At. Wasser enthalten die Elemente des carbaminsauren Ammoniumoxyds, einer Verbindung, welche nach Laurent in der That

entsteht, wenn Ammoniak und Kohlensäure beide in wasserfreier Form zusammengebracht werden. Schwefelkohlenstoff und Ammoniak geben, wenn beide wasserfrei sind, sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret. Die Entstehung dieser Körper ist also der der amminsauren Ammoniumsalze, welche aus den Säuren $C_n\ H_n\ O_4$ hervorgebracht werden, vollkommen ähnlich.

Zieht man von saurem, kohlensaurem Ammoniumoxyd 4 At. Wasser ab, so erhält man die Formel der Cyansäure :

$$C_2\ O_4\ N\ H_4\ O - 4\ HO = C_2\ N\ O.$$

Saures, sulfokohlensaures Ammoniumsulfuret weniger 4 At. Schwefelwasserstoff giebt Sulfocyansäure : $C_2\ S_4,\ N\ H_4\ S - 4\ HS = C_2\ N\ S$. Dieser Körper ist ebensowenig, wie die Cyansäure, in isolirter Form bekannt. Dagegen finden wir nach Völkels Untersuchungen *) in dem Verhalten ihrer Verbindungen eine grofse Aehnlichkeit. In der angeführten Abhandlung entwickelt derselbe Gründe, welche die Formel $C_2 NS + HS$ für die Schwefelblausäure sehr wahrscheinlich machen. Demnach hat man :

$$C_2\ NS + MS$$
$$C_2\ NO + MO$$

wo M ein Metall oder Wasserstoff bedeutet.

Die Glieder $C_2 NS$ und $C_2\ NO$ verhalten sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure wie Succinimid zu Bernsteinsäure, oder wie Oxalanil zu Oxalsäure. Sulfocyansäure und Sulfocarbaminsäure werden durch Schwefelwasserstoff, sowie Cyansäure und Carbaminsäure durch Wasser, im Statu nascenti in die entsprechenden stickstofffreien Säuren und Ammoniak verwandelt.

Die Uebereinstimmung, welche wir nach den Angeführten zwischen der Cyansäure, Sulfocyansäure, und den Imiden finden, vermifst man, wenn die zuerst erwähnten Körper von einer

---

*) Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 106.

andern Seite betrachtet werden. Sie besitzen entschieden den Character der Säuren, und enthalten keinen Wasserstoff. Es sind Verbindungen, welche unverkennbar ein anderes Radical enthalten, als diejenigen als deren Imide sie angesehen werden können. Die Beweglichkeit der Elemente im Cyan gestattet es, dafs seine Sauerstoff- und Schwefelverbindung, unter dem Einflufs gewisser Reagentien, in Körper zerfallen, welche sich zu ihnen wie Camphersäure zu Campheranil verhalten.

Den Versuch von Berzelius und Marcet, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in trockner Form aufeinander wirken zu lassen, hat Laurent wiederholt *) und gefunden, dafs hierbei Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium (geschwefeltes Carbamid) entsteht. Sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret bildet sich demnach unter solchen Bedingungen nicht.

Das von Hofmann und Laurent entdeckte Sulfocarbanilid, sowie das von Delbos hervorgebrachte Schwefel-Naphtalidam-Carbamid, verhalten sich ihrer Zusammensetzung nach zu Anilin und Naphtalidam, wie Schwefelcyanammonium zu Ammoniak. Es wäre wünschenswerth diese Körper, welche wir noch so wenig kennen, in dieser Richtung genauer zu untersuchen. Wenigstens ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Sulfocarbanilin, weil Anilin nach den neueren Arbeiten dem Ammoniak so ähnlich ist, ein dem Schwefelcyanammonium analoger Körper ist.

Das von mir in einer andern Abhandlung **) beschriebene Xanthogenamid stimmt in allen seinen Eigenschaften recht gut mit der Formel AeO, $C\!\!\!/N\,H\!\!\!/_2\,O$; $C\,S_2$ überein. Demnach würde dasselbe ein carbaminsaures Aethyloxyd seyn, in dem der halbe Sauerstoffgehalt durch seine äquivalente Menge Schwefel vertreten ist. In der Schwefelphosphorsäure von Wurtz und der

*) Journal für pract. Chem. von Erdm. u. March. XLIV, S. 163.

**) Diese Annalen Bd. LXXII, S. 1.

Schwefelarsensäure von Cloez haben wir schon ähnliche Beispiele. Schliefslich will ich die erwähnten analogen Verbindungen, der Uebersicht wegen zusammenstellen :

Kohlensaures Ammoniumoxyd	2 (NH_4O, CO_2),
Carbaminsaures Ammoniumoxyd	$NH_4O, CNH_2O; CO_2$,
Cyansaures Ammoniumoxyd	NH_4O, C_2NO,
Ammoniumsulfocarbonat	2 (NH_4S, CS_2),
Sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret	$NH_4S, CNH_2S; CS_2$,
Schwefelcyanammonium	NH_4S, C_2NS.

Ueber die Natur des metallischen Titans;

von *F. Wöhler.*

(Aus den Abhandlungen der K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.)

Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat, sie sind nicht ein einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel : $Ti\,C^2\,N + 3\,Ti^3\,N$. Diese Zusammensetzung wird durch die folgenden Thatsachen bewiesen :

Erhitzt man die Würfel in trocknem Chlorgas, so bildet sie bekanntlich liquides Titanchlorid, zugleich aber sublimirt sich in reichlicher Menge ein sehr flüchtiger Körper in kleinen, schwefelgelben Krystallen. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Von Wasser werden sie unter Erhitzung aufgelöst und diese Lösung besitzt, nachdem man durch Quecksilber das freie Chlor daraus weggenommen

hat, den eigenthümlichen, so heftigen Geruch des Cyanchlorids, welches davon abdestillirt werden kann *).

Schmilzt man Titanwürfel als feines Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porzellanrohr in einem Strom von Wasserdampf, so findet, wie schon Regnault beobachtete, eine reichliche Wasserstoffgasentbindung statt, aber leitet man dabei das Gas durch abgekühltes Wasser, so nimmt dieses den Geruch nach Ammoniak und nach Blausäure an, beide aufserdem leicht nachweisbar durch alle ihnen eigenthümlichen Reactionen.

Wendet man zu diesem Versuche die Würfel unzerrieben an, so behält die entstehende Titansäure die Form abgerundeter Würfel. Aber betrachtet man sie bei ungefähr 300facher Vergröfserung, so erkennt man, dafs sie aus einer Aggregation von zum Theil sehr wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen bestehen, und diese Krystalle haben merkwürdiger Weise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratoctaëder meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber von nelkenbrauner Farbe; kurz es ist künstlicher Anatas mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung der Würfel bot mancherlei Schwierigkeiten dar und veranlafste anfangs manchen fruchtlosen Versuch. Sie wurden zunächst aus

---

*) Man erhält diese Verbindung unmittelbar, wenn man Cyanchloridgas zu Titanchlorid leitet. Die Vereinigung geht unter starker Wärmeentwickelung sehr rasch vor sich. Die Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers werde ich an einem andern Orte näher angeben. — Dafs George, der Entdecker des Titanchlorids, dieser Krystalle nicht erwähnt, ist kein Beweis, dafs er sie nicht erhielt, sondern ein Beweis, dafs er sie nicht beachtete.

den Eisen- und Gestellsteinsmassen, worin sie in den Hohöfen vorzukommen pflegen, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und Schlämmen ausgeschieden und zuletzt durch concentrirte Flufssäure sorgfältig von fremder Beimengung gereinigt. Aber in diesem scheinbar reinen Zustande enthalten sie noch Graphitblättchen mechanisch eingemengt, und selbst auf den anscheinend reinsten bemerkt man unter starker Vergröfserung hier und da noch eisenschwarze Parthien von glänzenden Graphitblättchen aufsitzend, die nicht leicht zu entfernen sind.

Bei einem Versuche, wobei 1,4105 Grm. ausgelesener Würfel in luftfreiem trocknem Chlorgas verbrannt und bis zur völligen Erschöpfung geglüht wurden, blieb 0,025 oder 1,772 pC. eines lockeren, schwarzen Rückstandes, indem aufser dem liquiden Chlorid zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid-Cyanid erhalten wurde. Wasser zog aus dem schwarzen Rückstand 0,012 oder 0,85 pC. eines zerfliefslichen Salzes aus, welches aus Chlorcalcium mit einer Spur Chlorkalium bestand. Der unlösliche schwarze Rückstand wog 0,013 oder 0,921 pC. und bestand aus mikroskopischen glänzenden Graphitblättchen.

Ich war anfangs geneigt, die Chlorcyan-Bildung überhaupt solchem blofs eingemengten Kohlenstoff zuzuschreiben und die eigentliche Substanz der Würfel für blofses Stickstofftitan zu halten. Allein mehrfache Versuche, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von dem gleich zu beschreibenden Stickstofftitan mit fein zerriebenem Roheisen-Graphit oder mit Zuckerkohle in trocknem Chlorgas das so characteristische Titan-Cyanchlorid hervorzubringen, gaben keine Spur von diesem Körper. Hieraus ging also hervor, dafs die Würfel zwar ungefähr 1 pC. Graphit als unwesentliche Einmengung, zugleich aber noch Kohlenstoff in Form von Cyan enthalten müssen.

Zur Bestimmung des Titangehaltes wurden drei analytische Versuche gemacht :

1) 1,6745 Grm. zerriebener, durch Schlämmen des Pulvers möglichst von Graphit befreiter Würfel wurden in einem Platinschiff in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Die Masse verglimmte mit weifsem Feuer. Die gebildete Titansäure war in Folge dieser starken Verbrennungshitze sehr zusammengesintert und liefs daher eine unvollständige Verbrennung vermuthen. Sie wurde daher zum zweiten Mal in einem Sauerstoffstrom geglüht, und da sie dadurch an Gewicht noch zugenommen hatte, so wurde sie hierauf fein zerrieben und in einem Platintiegel über der Spirituslampe unter Luftzutritt einer sehr lange dauernden Glühhitze ausgesetzt, so lange bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm. Sie war hell zimmtbraun und wog nun 2,133 Grm., entsprechend 76,58 pC. Titan in den Würfeln *).

2) 2,948 Grm. ausgesuchter, sehr fein zerriebener Würfel wurden bei starker Glühhitze in einem Porzellanrohr auf einem Porzellanschiff in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt. Die gebildete Titansäure wog 3,764 Grm., entsprechend 76,76 pC. Titan in den Würfeln.

3) 1,00 Grm. ausgesuchter ganzer Würfel wurden in einem Platintiegel in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst. Die Oxydation geht auf diese Weise sehr rasch unter reichlicher Entbindung von schwefliger Säure vor sich, anfänglich unter Abscheidung eines leichten Schaumes von Graphit, der aber nach und nach ebenfalls verschwindet. Die vollkommen weifse Masse wurde in vielem lauem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Er wog 1,355 Grm., entsprechend 81,47 pC. Titan. Da hier mit

*) Das Atomgewicht des Titans zu 301,55 genommen.

Wahrscheinlichkeit ein Rückhalt von Schwefelsäure und Kali zu vermuthen war, so wurde diese Titansäure mit gröfster Sorgfalt durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wieder aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Sie wog nun nach dem Glühen, wobei sie unter Ammoniakgeruch verglimmte und bräunlich wurde, 1,305 Grm., entsprechend 78,46 pC. Titan in den Würfeln.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 77,26 pC. Titan.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde der Versuch gemacht, sehr fein geriebenes Würfelpulver wie bei einer organischen Analyse mit Natronkalk zu glühen und den Stickstoff als Platinsalmiak zu bestimmen. Allein die Zersetzung ging auf diese Weise nur sehr unvollständig vor sich. Eben so wenig gelang es, das bei der Oxydation der Würfel in Wasserdampf entstehende Ammoniak auf diese Weise vollständig zu bestimmen, offenbar weil in der starken Glühhitze im Porzellanrohr zu viel Ammoniak wieder zersetzt wurde. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak durch Schmelzen mit Kalihydrat mifslang ebenfalls, weil das Glasgefäfs noch vor der vollständigen Oxydation des Würfelpulvers durch das Kalihydrat durchfressen wurde.

Es wurde daher der Versuch gemacht, den Stickstoff durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali frei zu machen und als Gas aufzusammeln, was vollkommen gelang. Ausgesuchte, sehr fein zerriebene Würfel wurden in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen mit dem zuvor glühend geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, der mit concentrirter Kalilauge benetzt war, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure und schwefligen Säure wurde er mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre befand sich, nach Art der früheren Stickstoffbestimmungsmethode

bei der organischen Analyse, eine Gay-Lussac'sche Ableitungsröhre, durch die das Gas in einem graduirten Rohr über Quecksilber aufgesammelt wurde.

0,376 Grm. Würfel gaben 58,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° C. und 753$^{mm.}$ Druck, = 54,57 CC. bei 0° und 760$^{mm.}$ Druck, = 0,0688 Grm. oder 18,30 pC. Stickstoff.

Es blieb nun noch die directe Bestimmung des als Cyan in den Würfeln enthaltenen Kohlenstoffs übrig. Bei der einen Titanbestimmung, durch Verbrennung der Würfel in Sauerstoffgas, wurde die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgesammelt. Von 1,6745 Grm. Würfel wurden 0,200 Kohlensäure erhalten, entsprechend 3,26 pC. Kohlenstoff. Allein da es sich zeigte, dafs bei diesem Versuch die Verbrennung nur unvollständig stattgefunden hatte, so hatte diese Zahl nur in sofern Werth, als sie eine weitere Bestätigung war, dafs die Würfel aufser dem Graphit noch chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.

Die Würfel haben die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die Wärmeentwickelung hierbei steigert sich bis zur Weifsglühhitze und ist so grofs und so momentan, dafs selbst das Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln zusammenschmilzt. Eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chlorsaurem Kali.

Diese leichte Oxydation konnte zu einer sicheren Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt werden. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dafs das Bleioxyd, wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, das geeignetste Mittel zur vollständigen Verbrennung war. Es wurde in Gestalt von schwach geglühter, halb zersetzter, vollkommen kohlensäurefreier Mennige angewendet und, zur Mäfsigung der Verbrennung, in sehr grofsem Ueberschufs mit dem sehr feinen Würfelpulver gemengt. Die

Verbrennung geschah, wie bei einer organischen Analyse, in einem Glasrohr und mit Anwendung zweier Kaliapparate.

0,802 Grm. ausgesuchter Würfel gaben 0,134 Grm. Kohlensäure = 4,56 pC. Kohlenstoff, den als Graphit darin enthaltenen Kohlenstoff mit eingerechnet.

Nach diesen Analysen enthalten die Würfel in 100 Theilen, mit Vernachlässigung der kleinen, unwesentlichen, wahrscheinlich variirenden Menge von Calcium- und Kaliumverbindung:

Titan	77,26
Stickstoff	18,30
Kohlenstoff	3,64
Graphit	0,92
	100,12.

Geht man von dem Titangehalt aus und nimmt das Fehlende als Kohlenstoff und Stickstoff, so machen diese zusammen 22,74 aus, was mit der direct gefundenen gemeinschaftlichen Menge = 22,86 nahe genug übereinstimmt. Und bestimmt man, nach der gefundenen Titan- und Kohlenstoffmenge, den Stickstoffgehalt indirect aus dem Verlust, so beträgt er 18,18, was ebenfalls mit der directen Bestimmung = 18,30 hinreichend nahe stimmt.

Aus diesen Zahlen geht für die Zusammensetzung der Titanwürfel, nach Abzug des unwesentlichen, eingemengten Graphitgehaltes, die Formel $Ti\,C^2\,N + 3\,Ti^3\,N$ hervor, nach welcher sie in 100 Theilen enthalten müssen:

Titan	78,00
Stickstoff	18,11
Kohlenstoff	3,89.

Das heifst sie bestehen in 100 Theilen aus:

Titancyanür	16,21
Stickstofftitan	83,79.

Ich hoffe, dafs es mir gelingt, diese beiden Verbindungen auch für sich darzustellen.

Man könnte vermuthen, dafs die Würfel das C^2N in Form von sogenanntem Paracyan enthalten; allein da dieser Körper noch zu wenig genau untersucht ist, als dafs man mit Ueberzeugung an sein Dasein glauben könnte, so würde diese Vorstellungsweise keinen gröfseren Werth haben, als die andere, die dadurch, dafs aus den Würfeln wirklich eine Cyanverbindung hervorgebracht werden kann, viel gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Was die Bildungsweise dieser Würfel betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, dafs sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen.

Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und Titansäure wurde in einem verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Es wurde eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse erhalten, aus der Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog. Bei 300facher Vergröfserung betrachtet, erkannte man darin überall, untermengt mit metallischem Eisen, ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark glänzenden, feinen, kurzen Prismen, die unzweifelhaft aus der Substanz der Würfel bestanden. Bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure wurde das Eisen unter heftiger Wasserstoffentwickelung aufgelöst, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, sehr ähnlich dem Pulver von zerriebenen Würfeln. Unter dem Mikroskop zeigte es sich als ein Gemenge von kupferfarbenen Nadeln mit einer schwarzen Substanz, nämlich Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte es zu gelblicher Titansäure; beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte es mit Entwickelung von Weifsglühhitze, indem das dabei reducirte Kupfer zu Kugeln schmolz. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelte es reichlich Ammoniakgas. Beim Erhitzen in Chlorgas gab es Titanchlorid und die Krystalle von Titan-

Cyanchlorid in Menge, unter Zurücklassung von pulveriger Kohle.

Bei einem zweiten Versuch wurde dem obigen Gemenge, um vielleicht zur besseren Ausbildung von Krystallen eine schmelzende Masse zu erhalten, noch eine kleine Menge kohlensaures Kali zugesetzt. Es wurde eine schwarze blasige Schlacke erhalten mit einem grofsen Eisenregulus, dessen Oberfläche gestrickt krystallinisch und theilweise mit kupferfarbenem Titan umgeben war, von dem sich aber weder im Innern noch in der Schlacke eine weitere Menge fand.

Die bis jetzt bezweifelte Angabe von Zinken *), dafs die Titanwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seyen, habe ich bestätigt gefunden. Einige Gramm reiner Titanwürfel wurden in einem kleinen lutirten Porzellantiegel, der, umgeben und bedeckt von einer dicken Lage Kohlenpulver, in einem gröfseren hessischen Tiegel stand, ungefähr eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Die Würfel waren scheinbar unverändert geblieben, sie waren durchaus nicht zusammengesintert, aber etwas heller an Farbe und matter geworden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die meisten Flächen matt und krystallinisch geworden, wie ein von Säure oberflächlich angegriffenes krystallinisches Metall; auch waren die Kanten nicht mehr so scharf wie zuvor. Dabei war die innere Seite des hessischen Tiegeldeckels kupferroth, wie verkupfert, geworden, zum Beweis, dafs sich von den Würfeln ein Theil zu verflüchtigen angefangen hatte und gasförmig durch die Kohlenlage hindurchgegangen war. Der unglasirte Porzellantiegel war inwendig und auswendig schwarz geworden. Wahrscheinlich würde bei länger andauernder Hitze eine vollständige Verflüchtigung stattgefunden haben. Auch an den Würfeln, wie sie aus den Hohöfen kommen, sind zuweilen solche matte Flächen zu sehen, wie wenn nach ihrer

*) Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 160.

Entstehung durch weitere Einwirkung der Hitze eine Verflüchtigung begonnen hätte.

Die Würfel, die mir zu dieser Untersuchung dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt *), eine Titanmasse von wenigstens 80 Pfund gefunden worden ist. Sie füllten theils gangartige Spalten in der Quarzmasse des Bodensteins aus, theils waren sie in Massen von metallischem Eisen enthalten. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus anderen Hohöfen, namentlich nicht solche, die in Schlacken vorkommen, zu untersuchen; allein es ist wohl nicht zu zweifeln, daſs sie in der Zusammensetzung immer identisch sind.

Stickstoff-Titan.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es, bei der Aehnlichkeit der Farbe, ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten, wiewohl ein einziger quantitativer Verbrennungsversuch gezeigt hätte, daſs man von 100 Theilen davon nicht 166 Titansäure erhält, wie man erhalten müſste, wäre dieser Körper reines Titan, sondern nicht ganz 120 Titansäure, daſs also fast 28 pC. darin etwas Anderes sind, als Titan. Dieser andere Körper ist Stickstoff. In der That, das nach Liebig's Methode **) aus dem Ammoniak-Titanchlorid durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti^3N^2. Es ist also in der Zusammensetzung verschieden von dem in den Würfeln enthaltenen. Auch erkennt man bei näherer Vergleichung, daſs sie beide in der Farbe wesentlich verschieden sind; bei dem Stickstofftitan ist sie mehr kupferroth, bei den Würfeln hat sie einen starken Stich ins Gelbe. Namentlich ist diese viel

*) Diese Annalen Bd. XLVII, S. 122.

**) Pogg. Ann. XXI, S. 159.

gelbere Farbe bei manchen, sehr glänzenden Würfeln deutlich, die vielleicht völlig ohne Luftzutritt erkalteten und darum nicht anlaufen konnten.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt das Stickstofftitan reichlich Ammoniak, eben so beim Glühen in Wasserdampf. In Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Titanchlorid, aber selbst in inniger Vermengung mit Kohle bildet es dabei keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid, wie schon oben erwähnt wurde.

Zur Bestimmung seiner quantitativen Zusammensetzung war es hinreichend, den Titangehalt darin durch Oxydation zu Titansäure zu ermitteln und aus dem Verlust den Stickstoff zu berechnen.

Die Verbrennung geschah in einem Platintiegel über der Spirituslampe und erforderte zur Vollendung jedes Mal über eine Stunde. Zuerst liefen die Blättchen stahlfarben an und dann verglimmten sie. Dabei zeigte sich die Erscheinung, dafs in einer gewissen Periode der Oxydation die Stückchen mit Geräusch zu zerspringen anfingen, und zwar immer erst, als die Verbindung schon fast vollständig zu Titansäure oxydirt war und die Hitze verstärkt wurde, so dafs es aussieht, als ob die Erscheinung mit den von meinem ausgezeichneten Freunde so schön dargelegten Uebergängen der einen Titansäuremodification in die andere im Zusammenhang stehe. Die gebildete Titansäure war heifs citrongelb, nach dem Erkalten gelblich-weifs, während die auf diese Weise aus den Würfeln gebildete stets heller oder dunkler zimmtbraun war. Bei 500facher Vergröfserung zeigte sich die erstere deutlich krystallinisch, durchscheinend.

0,276 Grm. in dichten, glänzenden, von der Glasfläche, worauf sie sich gebildet hatten, abgelösten Blättchen gaben 0,334 Grm. Titansäure, entsprechend 72,76 pC. Titan.

0,2345 Grm. in glänzenden Blättchen von anderer Darstellung gaben 0,2810 Titansäure = 72,02 Titan.

0,646 Grm. als dunkel kupferfarbenes Pulver gaben 0,773 Titansäure = 71,94 Titan.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 72,24 pC. Titan, also 27,76 pC. Stickstoff.

Diefs entspricht der Formel $Ti^3 N^2$, nach welcher dieses Stickstofftitan in 100 Theilen enthalten mufs:

Titan	72,1
Stickstoff	27,9.

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Stickstoff und Titan; ich habe gefunden, dafs es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducirbaren Metalloxyden vermischt und zum Glühen erhitzt, sich unter heftiger, sprühender Feuerentwickelung zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Kupferschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das *Stickstoff-Titan* Ti N *) entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trocknem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten läfst. Die Verbindung ist ein dunkel violettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücke von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken. Allein die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Selbst Krystalle von Rutil werden auf diese Weise an der Oberfläche dunkel kupferroth, im Innern schwarz.

0,549 Grm. durch Glühen an der Luft oxydirt, gaben 0,591 Titansäure. Diefs giebt:

---

*) Um das schlecht lautende Wort Stickstoff in Zusammensetzungen zu vermeiden, möchte es wohl am besten seyn, die Stickstoffmetalle in Zukunft *Nitrete* (von Nitretum) zu nennen, also zu sagen Titannitret etc.

	gefunden,	berechnet nach Ti N
Titan	64,66	63,269
Stickstoff	35,34	36,731.

Der Mangel an besserer Uebereinstimmung hat darin seinen Grund, dafs diese Verbindung beim längeren Glühen in Ammoniakgas oder in Wasserstoffgas, welches letztere bei ihrer Bildung durch partielle, in der Hitze für sich erfolgende Zersetzung von Ammoniak frei wird, anfängt, Stickstoff zu verlieren und sich in die folgende Verbindung zu verwandeln. Nach dem Glühen in Wasserstoffgas gab eine Portion 65,95 Titan, und nach nochmaligem Glühen in Ammoniakgas eine andere 66,6.

Das *Stickstoff-Titan* $Ti^5 N^3$ entsteht, wenn man die Verbindung $Ti^3 N^2$ in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas einer heftigen Glühhitze aussetzt und in dem Gasstrom erkalten läfst. Noch unter der Glühhitze beginnt der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung verliert, in Form von Ammoniak wegzugehen, was also ein neuer Fall von Ammoniakbildung ist. Hat man das kupferrothe Stickstoff-Titan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd.

0,3665 Grm. gaben beim Verbrennen 0,452 Titansäure.

0,213 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,262 Titansäure.

Diefs giebt:

	I.	II.	berechnet nach $Ti^5 N^3$
Titan	74,13	73,94	74,16
Stickstoff	25,87	26,06	25,84.

Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenigstens der Farbe nach zu urtheilen, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. In beiden Fällen erhält man einen metallglänzenden Körper, ungefähr von der Farbe von Glockenmetall, aber innig gemengt mit Kohle, welche wohl auch die Abweichung in der Farbe bedingt. Bei der Dar-

stellung mit Blausäuredampf bildete sich Cyanammonium und die Stückchen waren meist mit rufsartiger Kohle belegt. Bei der mit Cyangas dargestellten dagegen war keine Kohle sichtbar. Sie kam aber zum Vorschein und blieb zurück, als die Verbindung in Chlorgas verbrannt wurde. Hierbei bildete sich nur Titanchlorid und keine Spur der krystallisirten Cyanidverbindung, zum Beweise, dafs dieses Stickstoff-Titan das in den Würfeln enthaltene Cyantitan nicht enthält. Auffallend ist es indessen, dafs es auf diesem Wege nicht entsteht.

Aus dem nun Angeführten geht hervor, dafs es vier, in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Verbindungen zwischen Stickstoff und Titan giebt; ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, dafs hier ein ähnliches Verhältnifs stattfindet, wie bei den Oxydationsstufen mancher Metalle, dafs nämlich nur zwei davon selbstständige Verbindungsstufen sind, die beiden anderen aber Verbindungen zwischen diesen. Als die einfachen Stickstoffverbindungen des Titans könnten betrachtet werden das in den Würfeln enthaltene, freilich für sich noch nicht dargestellte Stickstoff-Titan $Ti^3\bar{N}$, und zweitens das violett kupferfarbene, welches durch Glühen der Titansäure in Ammoniakgas gebildet wird, $= Ti\bar{N}$. Die beiden anderen könnten Verbindungen zwischen jenen beiden ersteren seyn, wie die folgende Aufstellung zeigt:

Die Würfel	. . . . . . =	$Ti\bar{Cy} + 3\,Ti^3\bar{N}$.	
Das violette	. . . . . . =	$Ti\bar{N}$.	
Das goldfarbene,	$Ti^5\bar{N}^3$ =	$2\,Ti\bar{N} + Ti^3\bar{N}$.	
Das kupferfarbene,	$Ti^3\bar{N}^2$ =	$3\,Ti\bar{N} + Ti^3\bar{N}$.	

Es bleibt mir nun noch die Frage zu beantworten übrig, wie eigentlich das reine metallische Titan beschaffen ist. Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher untersucht worden. Es ist der schwarze Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitan-Fluorür mit Kalium erhielt *). Ich habe

*) Pogg. Annal. IV, S. 3.

es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuererscheinung stattfindende Reduction in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe vornahm. Die erkaltete Masse wurde mit vielem Wasser übergossen, die leichteren, titansäurehaltigen, grauen Antheile sorgfältig abgeschlämmt und das schwere Pulver zuletzt, zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz, mit vielem lauen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Bei 100facher Vergröfserung sieht man, dafs es aus zusammengesinterten Klümpen besteht und vollkommnen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch Druck nimmt es keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer aufserordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über derselben, mit demselben blendenden Glanz und demselben Funkensprühen, wie das Uran. Das kleinste, kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äufserst glänzenden, sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuerentwicklung, dafs die Masse wie ein Schufs sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Vergröfserung sieht man, dafs sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist und hier und da metallischglänzende, eisengraue Kugeln eingeschmolzen enthält, die ohne Zweifel Titan sind, welches, bei der so momentan stattfindenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, dafs es noch einen anderen Körper giebt, der mit so aufserordentlicher Entwickelung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Aehnlich glänzend ist seine Verbrennung in Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur darauf nicht wirkt.

Das Titan ist ein wasserzersetzendes Metall, womit auch die von H. Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von Salzsäure, jedoch erst beim Erwärmen, wird es unter lebhafter Wasserstoffentbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür, Ti Gl. Ammoniak bildet darin einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weifse Titansäure übergeht.

Was endlich das von Laugier, Berthièr u. A. beschriebene, angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduction von Titansäure in Kohlentiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten und theils als messinggelb, theils als kupferroth beschreiben *), lasse ich unausgemacht, glaube aber nicht, dafs es metallisches Titan war, man müfste denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen.

Die obigen Erfahrungen werde ich nun auch auf andere, dem Titan verwandte Körper, namentlich auf Wolfram, Silicium, Bor u. s. w. auszudehnen versuchen, in der Hoffnung, dadurch überhaupt unsere Kenntnisse von den Stickstoffmetallen, deren erste Entdeckung man Schrötter verdankt, zu erweitern und auch über die von Balmain entdeckten Verbindungen sicheren Aufschlufs zu erhalten.

Dem Hrn. Dr. Städeler sage ich meinen Dank für die grofse Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit zu leisten die Gefälligkeit hatte.

*) Gmelin's Handbuch 1848, II, S. 431.

Ueber Papaverin;

von *Georg Merck.*

In einer früheren Notiz habe ich mitgetheilt, dafs es mir gelungen ist, aus dem Opium eine von den seither beschriebenen verchiedene, wohl characterisirte Basis darzustellen, welcher ich den Namen *Papaverin* gegeben habe.

Die Darstellung des Papaverins gelingt leicht auf folgendem Wege. Fällt man einen wässerigen Auszug des Opiums mit Natron und behandelt den Niederschlag, welcher grofsentheils aus Morphin besteht, mit Weingeist, so erhält man eine braune Tinctur, die beim Verdunsten einen dunkeln Rückstand läfst. Behandelt man denselben mit verdünnter Säure und filtrirt, so läfst sich aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak eine braune harzartige Masse fällen, welche viel Papaverin enthält und welche mir zur Darstellung des reinen Papaverins diente.

Wird dieses Harz in verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Kali versetzt, so schlägt sich ein dunkler, harzartiger Körper nieder, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser mit kochendem Aether behandelt wurde. Beim Erkalten der ätherischen Lösung schied sich das Papaverin in Krystallen aus.

Später erhielt ich diese Basis auf eine einfachere Weise, indem das im Wasserbade getrocknete Harz mit seinem gleichen Gewichte Weingeist versetzt wurde, wodurch eine schmierige, syrupartige Masse entstand, welche nach mehrtägigem Stehen bei einer Temperatur von 25° R. zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Man prefst diese stark aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Behandeln mit Thierkohle. Das auf diese Art erhaltene Papaverin ist indessen noch mit Narcotin vermischt; man behandelt es daher mit Salzsäure und läfst krystallisiren, wobei das schwerlösliche und leicht krystallisir-

bare, salzsaure Papaverin sich ausscheidet, so dafs durch Waschen mit kaltem Wasser alles Narcotin entfernt werden kann.

Das Papaverin krystallisirt aus Weingeist in verworren zusammengehäuften, spiefsigen, weifsen Krystallen, welche in kaltem Weingeist oder Aether schwerlöslich sind, in der Wärme dagegen sich reichlicher lösen und beim Erkalten dieser Lösungen wieder abgeschieden werden. In Wasser ist es unlöslich; die Lösungen des Papaverins bläuen kaum geröthetes Lackmuspapier. Eine characteristische Reaction des Papaverins ist die, beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure eine tief blaue Färbung anzunehmen.

Zur Analyse habe ich das Papaverin aus reinem salzsaurem Salz, welches aus der wässerigen Lösung auskrystallirt war, dargestellt, indem dasselbe in heifsem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Weingeist krystallisirt wurde.

I. 0,1935 Grm. Substanz gaben 0,5015 Kohlensäure und 0,1160 Wasser.

II. 0,2150 Grm. Substanz gaben 0,5556 Kohlensäure und 0,1223 Wasser.

III. 0,2321 Grm. Substanz gaben 0,6010 Kohlensäure und 0,1390 Wasser.

IV. 0,3515 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,1180 Platin.

In 100 Theilen berechnen sich hiernach :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	70,68	70,47	70,62	„
Wasserstoff	6,65	6,32	6,65	„
Stickstoff	„	„	„	4,75.

Diese Zahlen führen bei Berücksichtigung des aus dem Platindoppelsalz abgeleiteten Atomgewichts zu der Formel :

$$C_{40}\ H_{21}\ N\ O_8\ ,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

			berechnet		Mittel der Versuche
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	70,79	70,59
21	„	Wasserstoff	21	6,20	6,50
1	„	Stickstoff	14	4,13	4,75
8	„	Sauerstoff	64	18,88	„
			339	100,00.	

Chlorwasserstoffsaures Papaverin. Das Papaverin wird von verdünnter Salzsäure leicht gelöst und auf Zusatz eines Säureüberschusses in der Form einer schweren und dicken Flüssigkeit zum Theil wieder gefällt, welche sich am Boden des Gefäfses ansammelt. Bei ruhigem Stehen bilden sich sowohl in dieser ölartigen Schichte, als auch in der darüber stehenden sauren Lösung Krystalle aus, so dafs die untere Schichte zuletzt ihrer ganzen Masse nach sich in ein Haufwerk wohl ausgebildeter, mehrere Linien grofser Krystalle verwandelt. Durch Auflösen derselben in kochendem Wasser und mehrtägiges Stehen lassen sich grofse und vollkommen reine Krystalle des salzsauren Salzes gewinnen, welche geradrhombische Prismen darstellen *).

Zur Analyse wurden dieselben mit kaltem Wasser abgewaschen, worin sie sich nur sehr wenig lösen, und bei 100 getrocknet.

I. 0,3151 Grm. Substanz gaben 0,7358 Kohlensäure und 0,1695 Wasser.

II. 0,2213 Grm. Substanz gaben 0,5180 Kohlensäure und 0,1213 Wasser.

III. 0,2712 Grm. Substanz gaben 0,6365 Kohlensäure und 0,1506 Wasser.

IV. 0,5979 Grm. Substanz gaben 0,2286 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

*) Die genauere Krystallbeschreibung ist schon in diesen Annalen Bd. LXVI, S. 127 mitgetheilt.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	63,40	63,83	64,00	„
Wasserstoff	5,97	6,09	6,17	„
Chlor	»	»	»	9,42.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{40}H_{21}NO_8 + HCl$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

			berechnet		Mittel der Versuche
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	63,91	63,74
22	»	Wasserstoff	22	5,86	6,07
1	»	Stickstoff	14	3,72	»
8	»	Sauerstoff	64	17,04	»
1	»	Chlor	55,3	9,48	9,42
			375,5	100,00.	

Papaverin-Platinchlorid. Eine Lösung von salzsaurem Papaverin giebt mit Platinchlorid einen gelben, pulverförmigen Niederschlag, welcher sowohl in Alkohol, als auch in Wasser unlöslich ist. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,1925 Grm. Substanz gaben 0,3095 Kohlensäure und 0,0814 Wasser.

II. 0,3795 Grm. Substanz gaben 0,6063 Kohlensäure und 0,1538 Wasser.

III. 0,3525 Grm. Substanz gaben 0,5645 Kohlensäure und 0,1420 Wasser

IV.	0,5823	Grm.	Substanz	hinterliefsen	0,1035	Platin.
V.	0,6135	»	»	»	0,1090	»
VI.	0,5670	»	»	»	0,1015	»
VII.	0,4220	»	»	»	0,0755	»

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	43,84	43,60	43,68	»	»	»	»
Wasserstoff	4,69	4,50	4,47	»	„	„	»
Platin	»	»	»	17,77	17,76	17,88	17,89;

entsprechend der Formel : $C_{20}H_{21}NO_8, HCl + PtCl_2$.

			berechnet		Mittel der Versuche
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	44,02	43,71
22	»	Wasserstoff	22	4,04	4,55
1	»	Stickstoff	14	2,57	»
8	»	Sauerstoff	64	11,74	»
3	»	Chlor	106,5	19,53	»
1	»	Platin	98,7	18,10	17,82
			545,2	100,00.	

Salpetersaures Papaverin. Durch Zusammenbringen der Base mit Salpetersäure konnte das Salz nicht rein dargestellt werden, da es bei dem geringsten Ueberschufs an Säure gelb gefärbt wurde. Es wurde daher durch doppelte Zersetzung aus dem salzsauren Salze bereitet. Die heifse Lösung dieses Salzes wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und noch heifs von dem niederfallenden Chlorsilber abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirte das salpetersaure Papaverin aus.

0,2526 Grm. Substanz gaben 0,5645 Kohlensäure und 0,1416 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	60,94
Wasserstoff	6,21 ,

entsprechend der Formel : $C_{40} H_{21} N O_8 + N O_6 H$, welche in 100 Theilen verlangt :

			berechnet		gefunden
40	Aeq.	Kohlenstoff	240	59,70	60,94
22	»	Wasserstoff	22	5,47	6,21
2	»	Stickstoff	28	6,97	»
14	»	Sauerstoff	112	27,86	»
			404	100,00.	

Die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes ist wohl die Ursache der nicht unbedeutenden Abweichung der Analyse von der Rechnung.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um die Einwir-

kung, welche das Papaverin auf den thierischen Organismus ausübt, zu ermitteln, aber gefunden, dafs es in dieser Beziehung mit anderen Alkaloïden nicht verglichen werden kann. In der That kann man nicht unbeträchtliche Mengen dieser Base zu sich nehmen, ohne irgend eine besondere Wirkung davon zu spüren.

Um das Papaverin mit dem in derselben Pflanze vorkommenden Narcotin zu vergleichen, habe ich dasselbe mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt, ohne jedoch dadurch zu einfachen Zersetzungen zu gelangen.

Wird Papaverin mit Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Wasser längere Zeit gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit braun und nach einigen Stunden scheiden sich braune, krystallinische Flocken aus. Sie wurden auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, welches sie nach und nach fast vollständig löste. Aus der wässerigen Lösung wurden sie auf Zusatz von Schwefelsäure wieder ausgeschieden. Mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier geprefst, bildeten sie eine braune, seidenglänzende krystallinische Masse. In kochendem Weingeist war dieser Körper löslich, liefs sich aber nur sehr unvollständig daraus krystallisiren. Es gelang nicht, ihn in der zur Analyse nöthigen Reinheit zu erhalten.

Ganz ähnliche Resultate erhält man, wenn man Bleihyperoxyd und Schwefelsäure auf Papaverin einwirken läfst.

Wird Papaverin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure gekocht, so erstarrt das Ganze zu einer gelben krystallinischen Masse. Wie es scheint, entsteht diese Verbindung aus Papaverin, indem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten wird. Ich habe dieselbe bis jetzt nicht näher untersucht.

Notiz über einige Zersetzungsproducte des Caffeïns;

von Prof. *Rochleder.*

Ich habe in diesen Annalen Bd. LXXI, Seite 1 eine Arbeit über das Caffeïn veröffentlicht. Ich habe angegeben, dafs das Caffeïn zerlegt wird durch oxydirende Substanzen, dafs die Elemente des Cyans austreten, eine Basis und ein Körper von der Formel C_{12} H_7 N_2 O_8 gebildet wird. Seit der Veröffentlichung dieser Arbeit habe ich die Versuche fortgesetzt und zugleich die Arbeit von Wurtz über eine Reihe von künstlich erzeugten Alkaloiden zu Gesicht bekommen. Wurtz beschreibt unter dem Namen Methylamin eine Basis von der Zusammensetzung C_2 H_5 N. Diese Base ist identisch mit der, welche aus Caffeïn entsteht und welche ich mit dem Namen Formylin bezeichnet habe. Die Eigenschaften der beiden Substanzen sind dieselben, ebenso die Zusammensetzung. Die Formel des salzsauren Methylamin-Platinchlorids entspricht folgender Zusammensetzung, neben welche ich die Resultate der Analyse aus der oben erwähnten Abhandlung zum Vergleiche setze, so wie die nach der Formel C_2 H_4 N, Cl H + Pt Cl_2 berechneten Zahlen :

berechnet				gefunden von Rochleder					
C_2	5,07	C_2	5,09	4,87	4,86	„			
H_6	2,53	H_5	2,12	2,49	2,49	2,42			
N_1	5,91	N_1	5,94	„	„	„			
Cl_3	44,91	Cl_3	45,08	„	„	„			
Pt_1	41,58	Pt_1	41,77	41,42	41,43	41,43	41,61	41,42	41,06
	100,00		100,00.						

Eine Analyse die ich später anstellte gab 5,2 C und 2,62 H. Diese Zahlen stimmen besser mit der Formel von Wurtz, als

der, welche ich selbst aufstellte. Der Unterschied zwischen der procentischen Zusammensetzung nach beiden Formeln ist übrigens unbedeutend.

Die Zusammensetzung des Caffeïns mufs also durch die Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4 = C_2\ N,\ C_2\ H_5\ N,\ C_{12}\ H_5\ N_2\ O_4$ ausgedrückt werden. Bei der Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser wird das $C_2\ N$ zerstört, $C_2\ H_5\ N$ erhält man als salzsaures Salz, die Gruppe $C_{12} H_5 N_2 O_4$ nimmt 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser auf und bildet Amalinsäure :

$$C_{12}\ H_5\ N_2\ O_4 + 2\ O + 2\ aq. = C_{12}\ H_7\ N_2\ O_8.$$

Wenn die Oxydation durch das fortgesetzte Einleiten des Chlorgases weiter getrieben wird, entsteht aus der Amalinsäure ein anderer Körper, von täuschender Aehnlichkeit mit Cholesterin. Es ist diefs die Substanz, die Stenhouse unter dem Namen Nitrotheïn beschrieb, und welche er durch Behandlung des Caffeïns oder Theïns mit Salpetersäure erhielt. Er verdient anders benannt zu werden, denn das Wort Nitro pafst nicht, weder seiner Zusammensetzung, noch seiner Entstehungsweise nach. Er entsteht durch die Einwirkung des Chlors ebensowohl als durch die Einwirkung der Salpetersäure, er ist ferner keine Nitroverbindung. Wird dieser Körper mit Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und mit dem Kali ist eine Säure verbunden, die nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd in Form eines weifsen Niederschlages ausgefällt werden kann. Ich bin eben mit der Untersuchung dieser Säure beschäftigt. Stenhouse stellte von diesem cholesterinartigen Körper, den ich Cholestrophan nennen will, keine Formel auf, er bestimmte aber seine procentische Zusammensetzung. Er ermittelte, dafs 5 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Stickstoff in dieser Substanz enthalten sind. Ferner fand er 42,15 pC. C. und 4,28 H in diesem Körper.

Ich erhielt von 0,875 Grm. Substanz 1,3477 Kohlensäure und 0,3345 Wasser, dieses entspricht 42,0 pC. C und 4,25 pC. H.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt. Auch in diesem Punkte sind die Bestimmungen von Stenhouse richtig. Da dieser Körper direct aus der Amalinsäure = C_{12} H_7 N_2 O_8 entsteht, so läfst sich mit Leichtigkeit seine Formel bestimmen, die mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt:

	berechnet	gefunden von Rochl.	gefunden von Stenh.
C_{10}	42,25	42,00	42,15
H_6	4,22	4,25	4,28
N_2	19,71	20,00	19,56
O_6	33,82	33,75	34,01
	100,00	100,00	100,00.

Diese Formel zeigt den Ursprung des Cholestrophans:

1 Aeq. Amalinsäure = C_{12} H_7 N_2 O_8 mehr
1 Aeq. Sauerstoff = O

$$= C_{12}\,H_7\,N_2\,O_9 = \underbrace{C_{10}\,H_6\,N_2\,O_6}_{\text{Cholestrophan.}} + C_2\,H_1\,O_3$$

Das Cholestrophan unterscheidet sich von der Inosinsäure der Muskeln (C_{10} H_6 N_2 O_{10} nach Liebig) durch einen Mindergehalt von 4 Aeq. Sauerstoff.

Ich will hier auf die weiter zu machenden Folgerungen über die Beziehungen zwischen Caffeïn und dem Kreatin, Glycocoll etc. nicht eingehen, ich behalte es mir vor diese zu besprechen, wenn der Schlufs der Arbeit über Caffeïn publicirt seyn wird.

Ueber Nitromannit;

von *Adolph Strecker*.

Es ist noch nicht lange her, dafs kurz nach dem Bekanntwerden der Bildungsweise der Schiefsbaumwolle sich eine grofse Anzahl Chemiker mit der Untersuchung des Pyroxylins beschäftigte und durch Anwendung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, welche schon früher von Muspratt und A. W. Hofmann *) zur Erzeugung von Nitroverbindungen angewandt worden war, verschiedene andere salpetersäurehaltige Körper darstellten. Es ist durch diese Untersuchungen nachgewiesen, dafs die Wirkungsweise des Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure sich in einer Beziehung nicht von der Wirkung der reinen Salpetersäure unterscheidet : für je ein Aeq. Salpetersäure (NO_6H), welches in die Verbindung eintritt, treten 2 Aeq. Wasser aus, oder was dasselbe ist, die Analyse der neu entstandenen Verbindung zeigt, dafs in derselben für je ein Aeq. Untersalpetersäure (NO_4), welches eingetreten ist, ein Aeq. Wasserstoff austrat. In einer anderen Beziehung zeigt sich indessen die Wirkung des Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure von der Wirkung der ersteren Säure verschieden; die Zahl der eintretenden Aequivalente Salpetersäure ist im ersteren Falle gröfser. Eine andere Zersetzungsweise der organischen Körper durch Salpetersäure besteht in der Verbrennung eines Theiles des Wasserstoffs und Kohlenstoffs derselben auf Kosten des Sauerstoffs dieser Säure; auch diese Wirkung zeigt das Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, aber in auffallend vermindertem Grade. Endlich können beide Zersetzungen gleichzeitig eintreten, so dafs der

*) Diese Annalen Bd. LVII, S. 214.

organische Körper oxydirt wird und das entstandene Product die Elemente der Salpetersäure aufnimmt. Bei Anwendung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure tritt entweder keine Oxydation ein, oder sie greift weniger tief ein, während dagegen eine gröfsere Aufnahme von Salpetersäure stattfindet. Die schönen Versuche von Cahours *) zeigen in der That, um nur ein Beispiel anzuführen, dafs die Anisinsäure durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Wärme Binitranisol und Nitrophenesäure liefert, deren erste eine Nitroverbindung des Anisols, letztere eine des Phenylhydrats darstellt. Theilen wir die zersetzende Einwirkung der Salpetersäure in mehrere Abschnitte, so können wir uns denken, dafs durch den Einflufs der Salpetersäure die Anisinsäure in Kohlensäure und Anisol zerfällt $\underbrace{C_{16}\ H_8\ O_6}_{\text{Anisinsäure.}} = 2\ CO_2 + \underbrace{C_{14}\ H_8\ O_2}_{\text{Anisol.}}$.

Das Anisol zersetzt sich mit 2 Aeq. Salpetersäure in Binitranisol und Wasser :

$$\underbrace{C_{14}\ H_8\ O_2}_{\text{Anisol.}} + 2\ NO_6\ H = \underbrace{C_{14}\ H_6\ N_2\ O_{10}}_{\text{Binitranisol.}} + 4\ HO.$$

Aufserdem bewirkt die Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff eine Oxydation des Binitranisols und führt dasselbe in Nitrophenesäure über, indem gleichzeitig Kohlensäure und Wasser gebildet wird :

$$\underbrace{C_{14}\ H_6\ N_2\ O_{10}}_{\text{Binitranisol.}} + O_6 = \underbrace{C_{12}\ H_4\ N_2\ O_{10}}_{\text{Nitrophenessäure.}} + 2\ CO_2 + 2\ HO.$$

Behandelt man dagegen Anisinsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, so wird dieselbe vollständig in Trinitranisol übergeführt, ohne dafs eine weitere Oxydation, wodurch ein Körper aus der Phenylreihe entstände,

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 230.

eintritt. Statt 2 Aeq. Salpetersäure werden dagegen von dem Anisol 3 Aequivalente aufgenommen :

$$\underbrace{C_{14}\ H_8\ O_2}_{\text{Anisol.}} + 3\ NO_6\ H = \underbrace{C_{14}\ H_5\ N_3\ O_{14}}_{\text{Trinitranisol.}} + 6\ HO.$$

Dieselben Unterschiede zwischen der Wirkung der Salpetersäure und der eines Gemisches dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet man auch bei anorganischen Körpern. Die Wirkung der Salpetersäure auf Salzsäure oder Chloralkalien und umgekehrt sind bekannt; mit der gröfsten Leichtigkeit zersetzen sich beide, unter Entwickelung von Chlor und einer Nitrochlorverbindung; ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure hat auf Chlornatrium in der Kälte keine Wirkung, und erst beim Sieden tritt, wiewohl sehr schwierig, eine Zersetzung ein. Bringt man aber Wasser zu der mit Chlornatrium versetzten Mischung der concentrirten Säuren, so findet augenblicklich eine heftige Einwirkung statt. Metallisches Kupfer wird bekanntlich von rauchender Salpetersäure unter stürmischer Entwickelung von rothen Dämpfen angegriffen. Dieselbe Salpetersäure kann, wenn man sie mit ihrem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat vermengt, mit Kupfer zusammengebracht werden, ohne dafs die geringste Zersetzung eintritt; ein Zusatz von wenig Wasser bringt sogleich eine reichliche Entwickelung von rothen Dämpfen hervor.

Trotz der grofsen Anzahl von Chemikern, welche sich mit der Untersuchung der, durch die Einwirkung von Schwefel-Salpetersäure entstehenden Körper beschäftigt haben, ist man über die Zusammensetzung derselben, wenn man die von Cahours beobachteten Zersetzungen ausnimmt, noch ungewifs. In der That sind es gerade die wichtigsten derselben, wie die Schiefsbaumwolle, der Nitromannit, deren wahre Zusammensetzung uns noch unbekannt ist, oder über welche wenigstens noch Zweifel bestehen, da nicht zwei Chemiker zu derselben Formel

für diese Körper gelangten. Der Grund hiervon liegt bei dem Pyroxylin gewifs zum Theil darin, dafs es nie gelingt, die ganze Menge der unlöslichen Pflanzenfaser in die neue Verbindung überzuführen, so dafs das erhaltene Product ein Gemenge von Pyroxylin und unveränderter Pflanzenfaser ist. W. Crum, welcher allein diesen Umstand berücksichtigte, gelangte zu der Formel $C_{12}\ H_7\ O_7 + 3\ NO_5$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_7\\3\ NO_4\end{matrix}\right\} O_{10}$, die von allen die wahrscheinlichste ist. Eine andere Ursache der Verschiedenheit der analytischen Ergebnisse beruht ferner darin, dafs bei den Analysen stickstoffhaltiger Körper, welche zugleich so sauerstoffreich sind, die Bildung von Stickoxydgas auch bei Anwendung von metallischem Kupfer nur schwierig verhindert werden kann, wodurch einerseits ein beträchtlicher Ueberschufs in dem gefundenen Kohlenstoff, andererseits bedeutende Fehler in der Stickstoffbestimmung eintreten können.

Domonte und Ménard, sowie Sobrero haben durch Behandlung von Mannit mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure einen stickstoffhaltigen Körper erhalten, welchen sie *Nitromannit* nennen, und der vor anderen derartigen Körpern durch die Leichtigkeit, mit welcher er im krystallisirten Zustande erhalten werden kann, sich auszeichnet. Die Darstellung dieses Körpers ist sehr einfach und gelang am besten auf folgende Weise :

Ein Theil feingepulverter Mannit wurde in einer Reibschale von Porzellan mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht übergossen und bis zur vollständigen Lösung mit dem Pistill umgerührt, hierauf mit etwas Schwefelsäure versetzt und abwechsend Salpetersäure und Schwefelsäure zugefügt, bis 4½ Theile Salpetersäure und 10½ Theile Schwefelsäure verbraucht waren. Man erhielt hierdurch eine ziemlich feste, breiartige Masse, welche auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter geworfen und abtropfen gelassen wurde. Die

aus feinen Krystallen bestehende Masse wurde hierauf mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Papier geprefst und mit kochendem Alkohol behandelt, worin sie sich leicht löste, und beim Erkalten zum gröfsten Theile wieder ausschied. Die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure läfst auf Zusatz von Wasser noch eine nicht unbeträchtliche Menge Nitromannit fallen, welche man mit der anderen Portion vereinigen kann. Man kann daher auch sogleich die breiartig gewordene Masse mit ihrem mehrfachen Volum Wasser versetzen und das Ganze abfiltriren. Wesentlich bei dieser Darstellung des Nitromannits ist nur die Anwendung einer möglichst starken Salpetersäure, da bei dem gewöhnlichen Scheidewasser eine Ausscheidung von Nitromannit nicht stattfindet.

Der aus Alkohol krystallisirte Nitromannit stellt eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende weifse Masse, von seidenartigem Glanz dar. Die Krystallnadeln sind ziemlich voluminös, so dafs die kochend gesättigte Lösung in Alkohol beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. In kaltem Alkohol lösen sie sich nur wenig, so dafs man gut thut, die warme Lösung durch einen Wasserbadtrichter zu filtriren. In Wasser ist der Nitromannit unlöslich; warmer Aether löst ihn leicht auf und scheidet beim Erkalten ihn theilweise wieder ab. Von verdünnter Schwefelsäure wird er beim Kochen nicht zersetzt; im Falle die Säure etwas concentrirter ist, schmilzt er beim Kochen damit; concentrirte Schwefelsäure löst ihn reichlich und ohne Gasentwickelung auf; setzt man zu dieser Lösung Kupferspähne, so bemerkt man keine Veränderung, aber wenige Tropfen Wasser bewirken in diesem Falle eine reichliche Entbindung rother Dämpfe, während sich die Lösung durch Aufnahme von Kupferoxyd grün färbt. Verdünnte Kalilauge hat keine Einwirkung auf Nitromannit, concentrirte löst ihn beim Kochen unter Zersetzung und rothbrauner Färbung; alkoholische Kalilösung zeigt diese Wirkung schon in der Kälte. Beim vor-

sichtigen Erhitzen in einer Proberöhre schmilzt der Nitromannit unter schwacher Entwickelung von rothen Dämpfen und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Masse. Erhitzt man wenig stärker, so verpufft die geschmolzene Masse unter reichlicher Entbindung von rothen Dämpfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Diese Verpuffung ist nicht sehr heftig, so dafs man nicht unbedeutende Mengen in einer offenen Proberöhre erhitzen kann, ohne dafs diese dabei Schaden leidet. Durch Schlagen mit einem Hammer explodirt dagegen der Nitromannit äufserst heftig und mit starkem Knall. Ein schwaches Reiben bringt keine Verpuffung hervor, so dafs man den Nitromannit in einer Reibschale ohne Gefahr in ein feines Pulver verwandeln kann.

Die Ungefährlichkeit der Darstellung des Nitromannits, so wie die eben angeführten Eigenschaften empfehlen den Nitromannit sehr als Ersatzmittel des Knallquecksilbers, wozu ihn seine Entdecker schon vorgeschlagen haben. Durch Schmelzen in verdünnter Schwefelsäure, oder durch vorsichtiges Erhitzen für sich bis zum Schmelzen liefse, sich derselbe leicht in einer zur Anwendung geeigneteren Form erhalten, als die gewöhnliche voluminöse Krystallmasse ist. Ob derselbe im Stande ist, das Knallquecksilber vollständig bei den Zündhütchen für Schiefsgewehre zu ersetzen, oder ob er wenigstens beim Sprengen eine Anwendung finden dürfte, können nur weitere Versuche entscheiden.

Bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen scheint der Nitromannit eine allmählige Zersetzung zu erleiden; die Glasgefäfse füllen sich nach mehrjährigem Stehen mit rothen Dämpfen. Der Salpetersäuregehalt dieses Nitromannits liefs sich mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenvitriol leicht nachweisen.

Die Ermittelung der Zusammensetzung des Nitromannits bot mir anfangs einige Schwierigkeiten dar; bei der Verbren-

nung mit Kupferoxyd und Kupferdrehspähnen konnte ich die Erzeugung von Stickoxydgas nicht verhindern, so dafs die Analyse einen Ueberschufs von 1 pC. Kohlenstoff ergab. Ich habe defshalb den Nitromannit mit Kupferoxyd vermischt, welches zum Theil durch Ueberleiten von Wasserstoffgas reducirt worden war und vor diese Mischung zuerst Kupferoxyd gebracht und endlich feinzertheiltes metallisches Kupfer durch vollständige Reduction von Kupferoxyd gewonnen. Die Verbrennung liefs sich hierbei ausführen, ohne dafs eine Bildung von Stickoxyd bemerkt werden konnte. Bei der Stickstoffbestimmung habe ich eine ähnliche Mischung angewandt; das erhaltene Gas färbte sich bei Zutritt von Luft nicht.

Der zur Analyse verwandte Nitromannit war zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet worden.

I. 0,3832 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2380 Grm. Kohlensäure und 0,0710 Grm. Wasser.

II. 0,720 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,4470 Grm. Kohlensäure und 0,1270 Grm. Wasser.

III. 0,3746 Grm. gaben mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Kupfer verbrannt 0,222 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,7800 Grm. gaben in gleicher Weise verbrannt 0,4575 Grm. Kohlensäure und 0,1290 Grm. Wasser.

V. 0,6695 Grm. gaben 110 CC. Stickstoff bei 27'' 3''' Bar. und 22° C.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	16,94	16,93	16,16	15,98	„
Wasserstoff	2,05	1,96	„	1,83	„
Stickstoff	„	„	„	„	18,20.

Bei den beiden ersten Verbrennungen, welche mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, bemerkte ich deutlich beim Durchsaugen von Luft durch den Kaliapparat Stickoxydgas, wefshalb

dem in ihnen gefundenen Kohlenstoffgehalt kein Stimmrecht gegeben werden darf; aus den anderen Versuchen ergiebt sich die Formel : $C_6\ H_4\ N_3\ O_{18}$ oder $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ {}_3NO_4 \end{matrix}\right\} O_6$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	Theorie		Mittel der Versuche
Kohlenstoff	6	36	15,93	16,07
Wasserstoff	4	4	1,77	1,94
Stickstoff	3	42	18,58	18,20
Sauerstoff	18	144	63,72	63,79
		226	100,00	100,00.

Wie man sieht, ist der Sauerstoffgehalt des Nitromannits mehr als hinreichend, um sämmtlichen Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln. Die Entstehung des Nitromannits drückt folgende Gleichung aus :

$$\underbrace{C_6\ H_7\ O_6}_{\text{Mannit.}} + 3\ NO_6\ H = \underbrace{C_6\ H_4\ N_3\ O_{18}}_{\text{Nitromannit.}} + 6\ HO$$

Nach dieser sollte man aus 100 Theilen Mannit 248 Thle. Nitromannit erhalten. Diese Menge wird natürlich bei dem Versuch, der Löslichkeit des Nitromannits wegen, nicht erreicht, doch kann man aus 1 Thl. Mannit etwa 2 Thle. Nitromannit erhalten.

Der Nitromannit ist zuerst von Domonte und Menard *), sowie später von Svanberg und Staaf **) analysirt worden. Die Resultate ihrer Analysen stimmen nicht untereinander, und nur die einen annähernd mit den von mir gefundenen Zahlen überein. Svanberg und Staaf haben nur den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ihrer Substanz bestimmt; ich stelle ihre Analysen nebst den Formeln, welche nach Svanberg ihre Zusammensetzung darstellen sollen, nebeneinander :

---

*) Compt. rend. XXV, 390.

**) Svanberg's Jahresbericht 1849, S. 360.

	Domonte u. Menard		Svanberg u. Staaf		$C_{12}H_9N_4O_{28}$	$C_{12}H_9N_5O_{32}$
Kohlenstoff	17,3	17,1	19,8	19,0	19,5	17,8
Wasserstoff	1,8	1,9	2,1	2,2	2,4	1,7
Stickstoff	17,5	17,0	„	„	15,2	17,3
Sauerstoff	„	„	„	„	62,9	63,2
					100,0	100,0.

Von diesen Formeln ist zuerst zu bemerken, dafs sie aus den Elementen des Mannits und der Salpetersäure sich nicht zusammensetzen lassen; bei der Darstellung des Nitromannits ist aber nicht die geringste Gasentwickelung zu bemerken, woraus hervorgeht, dafs der Nitromannit durch Vereinigung von Mannit mit Salpetersäure unter Austritt von Wasser entsteht, ohne dafs eine Oxydation von Kohlenstoff oder Wasserstoff stattfindet. Enthielte daher der Nitromannit auf 12 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. Stickstoff, so würde seine Formel sich in der Weise darstellen lassen müssen, dafs auf je 1 Aeq. Salpetersäurehydrat 2 Aeq. Wasser austreten, oder :

$$\underbrace{C_{12}\,H_{14}\,O_{12}}_{\text{Mannit.}} + 4\,NO_6\,H = \underbrace{C_{12}\,H_{10}\,N_4\,O_{28}}_{\text{Nitromannit.}} + 8\,HO.$$

Enthielte der Nitromannit aber auf 12 Aeq. Kohlenstoff 5 Aeq. Stickstoff, so wäre seine Formel :

$$\underbrace{C_{12}\,H_{14}\,O_{12}}_{\text{Mannit.}} + 5\,NO_6\,H = \underbrace{C_{12}\,H_9\,N_5\,O_{32}}_{\text{Nitromannit.}} + 10\,HO.$$

Ob bei dem von Svanberg nnd Staaf analysirten Nitromännit ersteres Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff wirklich stattfand, wie Svanberg anzunehmen geneigt ist, läfst sich bei fehlender Stickstoffbestimmung nicht entscheiden: übrigens verlangt die Formel: $C_{12}\,H_{10}\,N_4\,O_{28}$, welche in diesem Falle die Zusammensetzung des Nitromannits ausdrücken würde, 19,9 pC. Kohlenstoff und 2,8 pC. Wasserstoff, Zahlen, deren Abweichungen von denen der Analyse, gerade nach der entgegengesetzten Seite, als man erwarten müfste, stattfinden. Was das zweite Verhältnifs von Kohlenstoff und Stickstoff betrifft, so würde die

daraus hervorgehende Formel des Nitromannits *) : $C_{12} H_9 N_3 O_{21}$ 17,7 pC. Kohlenstoff und 2,2 pC. Wasserstoff verlangen; diese Zahlen würden zeigen, dafs bei der Analyse von Domonte und Ménard ein bedeutender Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff stattgefunden hätte, was bei derartigen Körpern unwahrscheinscheinlich ist. Uebrigens kommen die Bestimmungen letzterer Chemiker den von mir anfangs erhaltenen Zahlen, bevor es mir gelang, die Bildung von Stickoxydgas zu verhindern, so nahe, dafs ich in ihnen nur eine Bestätigung der von mir aufgestellten Formel erkenne und dafs die Annahme, es möchten verschiedene Nitroverbindungen des Mannits bei der Behandlung des Mannits mit Schwefelsäure und Salpetersäure entstehen, sehr unwahrscheinlich erscheint.

Bekanntlich nehmen viele Chemiker statt obiger Formel des Mannits eine andere an, nämlich : $C_8 H_9 O_8$. Enthielte der Mannit 8 Aeq. Kohlenstoff, so würde, obigen Analysen zufolge, der Nitromannit die Formel : $C_8 \left.\begin{matrix} H_5 \\ {}_4N\ O_4 \end{matrix}\right\} O_8$ besitzen, wornach derselbe nur 15,5 pC. Kohlenstoff und 1,6 pC. Wasserstoff enthielte, was mit den Versuchen weniger gut übereinstimmt.

Abgesehen indessen von den Analysen des Nitromannits, welchen eine entscheidende Stimme vielleicht nicht zugestanden werden dürfte, besteht meiner Ansicht nach kein Zweifel, dafs die Formel : $C_6 H_7 O_6$ für den Mannit die richtige ist.

Vergleichen wir die Gründe, welche für die Richtigkeit der einen, sowie die der anderen Formel angeführt werden, so finden wir vorerst, dafs die Formel : $C_6 H_7 O_6$ anfangs als der genaue Ausdruck des Resultats der Elementaranalyse aufgestellt wurde. Es ist wahr, die Formel: $C_8 H_9 O_8$ ergiebt annähernd dieselbe Zusammensetzung und der Unterschied beider ist in dieser Hinsicht so gering, dafs die Entscheidung nicht schlagend seyn kann, wie man sogleich durch Berechnung beider Formeln auf eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen ersieht :

*) Diese Formel haben Domonte und Menard angenommen.

$$4\ (C_6\ H_7\ O_6) = C_{24}\ H_{28}\ O_{24}$$
$$3\ (C_8\ H_9\ O_8) = C_{24}\ H_{27}\ O_{24}.$$

Ich habe gelegentlich des Nachweises der Bildung von Mannit bei der Milchsäuregährung des Zuckers, reinen Mannit dargestellt und bei der Verbrennung von 0,3945 Grm. Substanz 0,5720 Kohlensäure und 0,2745 Wasser erhalten. Auch diese Analyse stimmt, sowie die älteren, am besten mit der Formel: $C_6\ H_7\ O_6$ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

berechnet		berechnet		Liebig	Schnedermann und Knop		Strecker
C_8	39,67	C_6	39,57	39,42	39,67	39,68	39,56
H_9	7,43	H_7	7,69	7,71	7,72	7,65	7,73
O_8	52,90	O_6	52,74	"	"	"	"
	100,00.						

Die Formel : $C_6\ H_7\ O_6$ hat später durch die Atomgewichtsbestimmungen Favre's eine weitere Bestätigung erhalten, indem dieser zwei Bleiverbindungen analysirte, deren eine durch die Formel: $C_6\ H_5\ O_4$, 2 PbO, die andere durch $C_6\ H_5\ O_4 + 3$ PbO dargestellt werden kann. Nimmt man in dem Mannit 8 Aeq. Kohlenstoff an, so würden mit der Analyse nur die Formeln : $C_{24}\ H_{19}\ O_{16} + 8$ PbO und $C_{24}\ H_{19}\ O_{16} + 12$ PbO übereinstimmen, welche überaus unwahrscheinlich erscheinen.

Die Formel: $C_8\ H_9\ O_8$ für den Mannit wurde von Schnedermann und Knop *) aus ihren Analysen der mannitschwefelsauren Salze hergeleitet, worin sie auf 2 Aeq. Schwefelsäure 4 Aeq. Kohlenstoff fanden. Da sich indessen die Formel : $C_8\ H_9\ O_8$ nicht halbiren läfst, so nehmen sie in der gepaarten Säure 4 Aeq. Schwefelsäure an. Nimmt man nun aber in der Mannitschwefelsäure 6 Aeq. Schwefelsäure an, so erhält man für die Salze dieser Säure Formeln, welche eine mit der anderen Formel fast gleiche procentische Zusammensetzung geben. Man hat nämlich hiernach folgende zwei Formeln :

---

*) Diese Annalen Bd. LI, S. 132.

$C_{12}H_{11}O_9$, 6 SO_3, 3 MO*) × 2 = $C_{24}H_{22}O_{18}$, 12 SO_3, 6 MO
oder C_8 H_7 O_6, 4 SO_3, 2 MO × 3 = $C_{24}H_{21}O_{18}$, 12 SO_3, 6 MO.

Es wäre leicht, durch Berechnung beider Formeln und Vergleichung mit den analytischen Resultaten nachzuweisen, dafs keine beider Formeln *vorzugsweise* durch die Analyse bestätigt wird; es ist diefs indessen unnöthig, da Schnedermann und Knop, deren sorgfältige Versuche alle Anerkennung verdienen, selbst aussagen, dafs wegen der leichten Zersetzbarkeit dieser Salze „ihre Zusammensetzung, namentlich ihr Wasserstoffgehalt, nicht wohl ausschliefslich durch directe Analysen mit Sicherheit bestimmt werden kann.“

Schnedermann und Knop haben sich durch die gröfsere Einfachheit der zweiten Formel bestimmen lassen, dieselbe anzunehmen, ebenso wahrscheinlich erscheint aber auch die erste Formel. Jedenfalls kann, wie sich aus dem Mitgetheilten ergiebt, die Frage durch die Salze der Mannitschwefelsäure nicht entschieden werden, sondern weit eher durch die Verbindungen mit Basen und diese haben meiner Ansicht nach für die Formel: C_6 H_7 O_6 entschieden. Ob dieselbe verdoppelt werden mufs, wie andere Chemiker vorgeschlagen, lasse ich dahin gestellt seyn, obwohl die Formel der Mannitschwefelsäure dafür spricht.

Ueber ein Zersetzungsproduct des Tyrosins;
von *Adolph Strecker.*

Unter den Bestandtheilen des thierischen Körpers sind es besonders diejenigen, aus welchen die Organe bestehen, sowie

*) Diese Formel hat Gerhardt aus den Versuchen von Schnedermann und Knop abgeleitet. Folgende Gleichung drückt die Entstehung derselben aus :

$$C_{12} H_{14} O_{12} + 6 SO_4 H = C_{12} H_{14} O_{12}, 6 SO_3 + 6 HO.$$

das Albumin, Fibrin und Caseïn, deren chemische Geschichte noch sehr dunkel ist, während wir von den in verschiedenen Flüssigkeiten des Körpers gelösten Stoffen, wie den Substanzen der Fleischflüssigkeit, der Galle und des Harns eine dem jetzigen Standpuncte der Chemie entsprechendere Kenntnifs besitzen. Der Grund hiervon liegt einerseits in der Natur der Sache, weil letztere Stoffe schon eine weit einfachere Zusammensetzung besitzen, als die Bestandtheile der Organe, indem sie entweder wirkliche Secrete sind, oder wenigstens in dem Organismus schon eine weitergehende Umwandlung erlitten haben, andererseits aber auch in der Art, in welcher dieselben bearbeitet wurden. Indem man nämlich den Beobachtungen eine Erklärung unterlegte, welche ihrer Einfachheit wegen gerne angenommen wurde, obgleich sie den genaueren Versuchen gar nicht entsprach, hielt man jede weitere Untersuchung für überflüssig und so kam es denn, dafs wir über diese s. g. Proteïnstoffe nur sehr wenig wissen.

Dieses Urtheil wird man nicht unbegründet finden, wenn man bedenkt, dafs, um nur ein Beispiel anzuführen, bis vor einem Jahre die Zersetzung des Albumins, Fibrins und Caseïns durch Säuren für äufserst einfach ausgegeben wurde, indem das s. g. Proteïn dieser Stoffe unter Zutritt von Wasser und Sauerstoff in eine Huminsäure und in Ammoniak zerfallen sollte, eine Umwandlung, von welcher man angab, dafs sie durch Versuche ermittelt sey und welche durch eine sehr einfache Gleichung dargestellt wurde, während, wie die neueren Versuche von Bopp *) dargethan haben, aufser Leucin, Tyrosin und Ammoniak bei dieser Zersetzung noch eine Anzahl anderer, bis jetzt nicht näher untersuchter Stoffe entsteht.

Um eine richtige Kenntnifs dieser Thiersubstanzen zu erhalten, hat man in neuerer Zeit einen anderen Weg eingeschlagen, welcher zwar nicht schnell, aber um so sicherer zum

---

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 25.

Ziele führen wird. Seit einigen Jahren ist, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig, eine Reihe von Untersuchungen über die Zersetzungsproducte dieser Thierstoffe angestellt worden und es wird gewifs gelingen, indem man zuerst die einfachsten Producte kennen lernt, stufenweise die Spitze zu erklimmen.

Von den Stoffen, welche man durch Zersetzung des Albumins, Fibrins, Caseïns, der leimgebenden Gebilde, des Horns u. s. w. mit Säuren oder Alkalien erhält, sind die, offenbar die Rolle von Paarlingen spielenden Körper, Glycocoll und Leucin bis jetzt am ausführlichsten untersucht worden. Man weifs, dafs dieselben mit Basen Verbindungen eingehen, wobei 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten wird, dafs sie andererseits auch mit Säuren sich zu krystallisirten Salzen vereinigen. Sättigt man in den letzteren Verbindungen die Säure genau mit einem Metalloxyd, so bleibt häufig das hierdurch gebildete Salz in Verbindung mit dem Glycocoll oder Leucin, im Falle wenigstens das Metallsalz im Wasser löslich ist. So erhält man z. B. aus salpetersaurem Glycocoll durch Sättigen mit Kali eine Verbindung, welche gleiche Aequivalente von Salpetersäure, Kali und Glycocoll enthält. In ähnlicher Weise verhält sich die Verbindung dieser Körper mit Salzsäure. Die Verbindungen dieser Stoffe mit Salpetersäure glaubte man aber als eigenthümliche Säuren betrachten zu müssen, welchen man die Namen Glycocollsalpetersäure (acide nitrosaccharique) und Leucinsalpetersäure gab; ihr Darstellung durch blofses Zusammenbringen von Leucin oder Glycocoll mit salpetersauren Salzen spricht indessen entschieden dafür, dafs dieselben einfache Verbindungen dieser beiden Stoffe mit salpetersauren Salzen sind, ähnlich den Verbindungen, welche dieselben Stoffe mit anderen Salzen eingehen. Man müfste wenigstens, um consequent zu seyn, auch die Verbindungen mit Salzsäure und anderen Säuren als gepaarte Säuren betrachten, wogegen die Versuche sprechen. Die gröfste Aehnlichkeit mit Glycocoll und Leucin zeigt der

Harnstoff bezüglich der Art seiner Verbindungen; wie diese Körper, verbindet er sich mit Säuren, Salzen und wie es scheint, auch mit Basen (wenigstens mit Silberoxyd).

Die Analogie zwischen Glycocoll und Leucin, welche schon die Aehnlichkeit der Verbindungsweisen beider Stoffe zeigte, tritt ferner, worauf Gerhardt und Laurent *) zuerst aufmerksam machten, in ihren chemischen Formeln hervor, welche beide in der allgemeinen Form : $C_n H_{n+1} NO_4$ sich darstellen lassen, so dafs sie homologe Körper genannt werden können. Wie Liebig **) nachgewiesen hat, zeigt sich dieselbe auch noch bei den Zersetzungsproducten, indem durch Oxydation aus Glycocoll das Nitryl der Ameisensäure (Blausäure) und aus Leucin das der Valeriansäure (Valeronitryl) erhalten werden kann.

Neben Leucin tritt bei der Zersetzung der Thiersubstanzen, häufig, und zwar wie es scheint gerade da, wo Glycocoll fehlt, das Tyrosin auf, welches von Liebig zuerst aufgefunden und später von Bopp ***) und Hinterberger †) genauer beschrieben worden ist. Durch die Analysen letzteren Chemikers scheint es festgestellt zu seyn, dafs das Tyrosin in der That, wie Warren de la Rue ††) vermuthete, mit der von ihm in der Cochenille aufgefundenen Substanz identisch ist, da beide bei gleichen Eigenschaften dieselbe Zusammensetzung besitzen.

De la Rue und Hinterberger sind durch die Elementaranalyse des Tyrosins zu der Formel : $C_{18} H_{11} NO_6$ gelangt, ohne jedoch dieselbe durch Analysen von Verbindungen unterstützen zu können.

---

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 364.

**) Ebendaselbst Bd. LXX, S. 313.

***) Ebendas. Bd. LXIX, S. 16.

†) Ebendas. Bd. LXXI, S. 70.

††) Ebendas. Bd. LXIV, S. 35.

Das Tyrosin besitzt nämlich, wie es auch seiner Formel nach zu einer anderen Reihe gehört, von Glycocoll und Leucin verschiedene chemische Eigenschaften. Für sich in Wasser nur schwerlöslich, wird es zwar von Säuren leicht gelöst, aber beim Abdampfen geht die Säure, im Falle sie leicht flüchtig ist, weg und hinterläfst unverändertes Tyrosin. Auch in Alkohol, wenn dieser mit Salzsäure versetzt ist, löst sich das Tyrosin leicht auf und auf Zusatz von Aether entsteht kein Niederschlag; beim Abdampfen bleibt reines Tyrosin zurück. Ebensowenig liefsen sich Verbindungen mit Basen darstellen, obgleich auch diese die Löslichkeit des Tyrosins in Wasser und Alkohol auffallend vermehren.

Uebergiefst man Tyrosin mit gewöhnlicher Salpetersäure, so löst es sich rasch unter gelber Färbung auf und nach wenigen Augenblicken entwickeln sich rothe Dämpfe, während gleichzeitig ein krystallinisches, gelbes Pulver abgeschieden wird. Die Lösung für sich abgedampft, hinterläfst Krystalle von reiner Oxalsäure. Läfst man Salpetersäure kochend auf Tyrosin einwirken, so erhält man kein gelbes Pulver und beim Abdampfen nur Oxalsäure. Da de la Rue durch Behandlung seines Stoffes aus Cochenille mit Salpetersäure lange Krystallnadeln erhielt, welche, wie er sagt, wahrscheinlich eine neue Säure sind, so bemerke ich, dafs ich mich von der Identität der von mir erhaltenen Säure mit Oxalsäure, durch das Aussehen, das Verhalten beim Erhitzen in einer Röhre und die Reaction mit Kalksalzen überzeugt habe.

Vermischt man indessen Tyrosin mit Wasser und setzt tropfenweise Salpetersäure zu, so löst es sich bald auf und ein weiterer Zusatz von Salpetersäure bewirkt eine gelbe Färbung, ohne dafs eine Gasentwickelung eintritt. Hört man mit dem Zusetzen von Salpetersäure auf, sobald die Flüssigkeit sich gelb gefärbt hat und läfst sie ruhig stehen, so scheidet sich nach mehreren Stunden, schnell, wenn man die Wände des Gefäfses

mit einem Glasstab reibt, ein dem oben erwähnten ähnliches gelbes Pulver ab. Die von dem Pulver abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdampfen kaum einen Rückstand. Das gelbe Krystallpulver löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Schüppchen, welche gewöhnlich eine braune, fast bronzeartige Farbe besitzen, nach dem Pulvern aber eine hellgelbe Färbung zeigen. Auch in kaltem Alkohol lösen sie sich, leichter in warmem, aber in geringerer Menge, als in Wasser. Die Lösungen besitzen eine saure Reaction und eine gelbliche Farbe; sie schmecken bitter. In Ammoniak oder in Kali löst sich dieser Körper leicht und mit intensiv rother Farbe auf.

Zur Analyse wurde derselbe nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,4425 Grm. verloren bei 100° nicht an Gewicht und bei 125° nach 8 Stunden 0,002 Grm. oder 0,5 pC.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit chromsaurem Bleioxyd ergab *):

I. 0,2928 Grm. Substanz 0,4030 Grm. Kohlensäure, 0,1065 Grm. Wasser.

II. 0,3144 Grm. Substanz 0,4330 Grm. Kohlensäure, 0,1150 Grm. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Dumas gaben:

III. 0,4955 Grm. Substanz 61 CC. feuchten Stickstoff bei 13°,5 Therm. und 737,4 MM. Barometer.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen:

---

*) Die Bildung von Stickoxydgas liefs sich bei diesen Verbrennungen trotz Anwendung von Kupferdrehspähnen nicht ganz verhindern.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	37,54	37,56	„
Wasserstoff	4,04	4,06	„
Stickstoff	„	„	14,37.

Diese Zahlen führen zu der Formel : C_{18} H_{11} N_3 O_{16}, deren procentische Zusammensetzung ich mit dem Mittel der Analysen zusammenstelle :

	Aeq.	Theorie		Mittel der Versuche
Kohlenstoff	18	108	37,37	37,55
Wasserstoff	11	11	3,81	4,05
Stickstoff	3	42	14,53	14,37
Sauerstoff	16	128	44,29	44,03
		289	100,00	100,00.

Vergleicht man diese Formel mit der von Hinterberger für das Tyrosin gefundenen C_{18} H_{11} NO_6, so bemerkt man, dafs die Elemente von 2 Aeq. wasserfreier Salpetersäure eingetreten sind :

$$C_{18}\ H_{11}\ NO_6 + 2\ NO_5 = C_{18}\ H_{11}\ N_3\ O_{16}.$$

Eine derartige Zersetzungsweise durch Salpetersäure würde ganz isolirt dastehen. Die Formel C_{18} H_{11} N_3 O_{16} läfst sich indessen in der Art zerlegen, dafs sie das salpetersaure Salz einer Nitroverbindung des Tyrosins darstellt; es ist nämlich $C_{18}\ H_{11}\ N_3\ O_{16} = C_{18} \begin{matrix} H_{10} \\ NO_4 \end{matrix} \Big\} NO_6 + NO_6\ H$. Diese Ansicht von der Zusammensetzung dieses Körpers, welchen ich hiernach *salpetersaures Nitrotyrosin* nenne, wird in der That durch die Versuche bestätigt : Löst man denselben in Wasser auf, wirft einen Krystall von Eisenvitriol hinein und setzt Schwefelsäure zu, so erhält man die Reaction der Salpetersäure. Das Salpetersäurehydrat läfst sich ferner durch Schwefelsäure austreiben und die hierauf beim Abdampfen erhaltenen Krystalle enthalten an der Stelle desselben Schwefelsäure. Eine weitere Bestäti-

gung erhält diese Ansicht durch folgende Analysen der Silberverbindung :

Nitrotyrosin - Silberoxyd. Löst man das salpetersaure Nitrotyrosin in verdünntem Ammoniak auf und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, so entsteht in der Kälte ein gelber amorpher Niederschlag, der beim Kochen eine hochrothe oder bei Ueberschufs von Ammoniak schmutzigbraune Färbung annimmt. Der Niederschlag ist sowohl in Ammoniak, als in Salpetersäure löslich. Beim Erhitzen verpufft er schwach. Die rein gelbe Silberverbindung wurde über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen :

I. 0,4255 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4435 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

II. 0,5332 Grm. gaben 0,5490 Grm. Kohlensäure und 0,1140 Grm. Wasser.

III. 0,643 Grm. hinterliefsen beim vorsichtigen Erhitzen 0,268 Grm. Silber.

Diese Analysen stimmen bei Berücksichtigung der Formel des salpetersauren Nitrotyrosins nur mit der Formel : $C_{36} H_{17} N_4 O_{17} + 3 AgO$ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	36	216	27,94	28,42	28,08	„
Wasserstoff	17	17	2,20	2,32	2,37	„
Stickstoff	4	56	7,25	„	„	„
Sauerstoff	20	160	20,69	„	„	„
Silber	3	324	41,92	„	„	41,56
		773	100,00.			

Die Entstehung dieser Silberverbindung scheint in folgender Weise vor sich zu gehen : Beim Auflösen von salpetersaurem Nitrotyrosin in Ammoniak bildet sich salpetersaures

Ammoniak und Nitrotyrosin-Ammoniak; auf Zusatz von Silberlösung verbindet sich das Nitrotyrosin mit Silberoxyd, unter Abscheidung einer äquivalenten Menge von Wasser; in Formeln dargestellt:

Von $C_{18} \left. \begin{matrix} H_{10} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} NO_6 + NO_6 H$ wird $NO_6 H$ durch Ammoniak abgeschieden;

$$2\ (C_{18} \left. \begin{matrix} H_{10} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} NO_6) + 3\,AgO = C_{36} H_{17} N_4 O_{17},\ 3\,AgO + 3\,HO.$$

Hierbei ist nur auffallend, dafs 2 Aeq. Nitrotyrosin sich mit 3 Aeq. Silberoxyd vereinigen.

Zersetzt man das Nitrotyrosinsilberoxyd durch Salzsäure, so erhält man gelbe, nadelförmige Krystalle von salzsaurem Nitrotyrosin.

Die 3 Aeq. Stickstoff in dem salpetersauren Nitrotyrosin sind daher in drei verschiedenen Formen darin enthalten; das eine Aequivalent ist dasjenige des Tyrosins, das zweite in der Form von NO_4, das dritte als Salpetersäure; letzteres läfst sich abscheiden, oder durch Salzsäure oder Schwefelsäure ersetzen.

Aus dem salpetersauren Nitrotyrosin lassen sich noch andere Verbindungen darstellen, welche ich wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht habe. Die wässerige Lösung desselben giebt nach Zusatz von Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd orangenfarbene Flocken, mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünlich-gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen grünlich-weifsen, mit Quecksilberchlorid einen hellgelben Niederschlag.

In Barytwasser löst sich das salpetersaure Nitrotyrosin unter rothbrauner Färbung auf; durch Kohlensäure läfst sich nicht aller Baryt aus der Lösung abscheiden. Beim Kochen mit kohlensaurem Baryt erhält man eine gelbgefärbte Lösung, welche beim Abdampfen zweierlei Krystalle hinterläfst. Durch Zusatz von Alkohol entsteht ein rothgefärbter Niederschlag.

Zur Darstellung des *Nitrotyrosins* wendet man am einfachsten die Silberverbindung an, welche man in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem Silber befreit. Unter diesen Umständen liefs sich eine Zersetzung der Nitroverbindung durch Schwefelwasserstoff nicht bemerken; die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Abdampfen hellgelbe Krystalle, welche unter dem Mikroscop als sternförmig gruppirte Nadeln erschienen. Sie gaben mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Reaction auf Salpetersäure verpufften aber noch beim Erhitzen mit wenig Kali. Mangel an Substanz hinderte ihre Analyse.

Trotz der Unvollständigkeit der vorhergehenden Untersuchung ergiebt sich aus ihr, dafs das Nitrotyrosin Verbindungen mit Säuren und mit Basen eingeht, vermuthlich auch mit Salzen; die Verbindungen mit Säuren bestehen, ähnlich wie die Salze der organischen Basen, aus dem Säurehydrat plus Nitrotyrosin. In den Verbindungen mit Basen scheiden diese eine äquivalente Menge von Wasser ab. Diese Verbindungsverhältnisse sind den bei dem Glycocoll und Leucin beobachteten vollkommen entsprechend.

Es ist eine durch zahlreiche Versuche erwiesene Thatsache, dafs der allgemeine Character einer Substanz sich nicht ändert, wenn in derselben eine gewisse Menge von Wasserstoff durch eine äquivalente Menge von Untersalpetersäure vertreten wird. Die Basen behalten basische Eigenschaften, ein indifferenter Körper erhält dadurch nicht die Eigenschaften einer Säure; die Säuren behalten ihre Basicität *). In einer anderen Beziehung findet jedoch gewöhnlich eine Aenderung statt: die basischen Eigenschaften eines Körpers nehmen mit dem Eintritte von NO_4 ab, und die Nitrosäure treibt die Säure, aus welcher sie entstanden ist, aus ihren Verbindungen.

---

*) Vergl. diese Annalen Bd. LXVIII, S. 47.

Bei dem Nitrotyrosin finden wir, im Vergleich mit dem Tyrosin, sowohl die Fähigkeit sich mit Basen zu vereinigen, als auch die Verwandtschaft zu Säuren entschiedener ausgesprochen; übrigens können wir aus dem Verhalten des Nitrotyrosins auf dasjenige des Tyrosins schliefsen, und auch bei diesem dieselben Verbindungsverhältnisse voraussetzen, obgleich diese Verbindungen bis jetzt noch nicht in fester Form dargestellt wurden. Es erscheint hiernach die Vermuthung nicht unwahrscheinlich, dafs das Tyrosin, ähnlich wie Glycocoll und Leucin, einen in verschiedenen Thiersubstanzen vorkommenden Paarling darstellt.

Ueber das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben;

von Dr. *Otto Bernhard Kühn*,
ord. Professor der theoretischen Chemie in Leipzig.

Das Streben, die bestimmten Verhältnisse, welche bei den chemischen Verbindungen thatsächlich sich herausgestellt haben, durch Annahme untheilbarer, sehr kleiner Portionen der Stoffe zu erklären, hat auf zahlreiche Abwege geführt, und zu Speculationen Veranlassung gegeben, welche bisweilen als mächtige Hebel zur Förderung der chemischen Wissenschaft gerühmt worden sind. Dieses Streben war bei Einzelnen so lebhaft, man könnte sagen krankhaft aufgeregt, dafs jede vernünftige, mit Gründen unterstützte Einrede für ein Zeichen des tiefen Standes wissenschaftlicher Bildung oder gar ungeheurer Anmafsung und vorwitzigen Zudrängens zu vermeintlich höhern Kreisen der Gesellschaft angesehen ward. In neueren Zeiten sind

mehre Versuche namentlich von französischen Chemikern gemacht worden, die fragliche Sache wenigstens stellenweis ganz ins Reine zu bringen. Es sey erlaubt einen Versuch dieser Art kurz zu besprechen.

H. Persoz hat eine Abhandlung über das Aequivalent des Kupfers bekannt gemacht, welche aus den Ann. de Chim. et de Phys. in diese Annalen (LXX, 321 ff.) übergetragen worden ist. H. Persoz sucht die geistreiche Idee Péligot's von der Zusammensetzung des Uransesquioxyds ($Ur_2\ O_2 + O$) auf das Kupferoxyd anzuwenden, so dafs dieses als ein Oxyd des Semioxyds vorgestellt wird *). Die Gründe zu dieser Vorstellung sollen in der verschiedenen Dichtigkeit der beiden Oxyde des Kupfers liegen, und weiter in der Fällung eines Oxysulphids aus einem Oxydsalze durch Kaliummonosulphid, in dem Verhalten des Kupferoxyds in organischen Verbindungen, in der Art und Weise, wie Kupfermonoxyd durch Ammoniakgas reducirt wird und endlich in den Verhältnissen, welche das Monoxyd gegen einige Säuren beobachtet.

Den dritten und vierten Grund lasse ich ganz unbeachtet, und gewifs wird man zugestehen, dafs, wofern es mir gelingt, die übrigen drei als unzulänglich zu erweisen, jene zwei die allgemeine Annahme der neuen Theorie schwerlich herbeiführen möchten.

*) Es scheint diefs eine Erweiterung einer frühern Idee des Herrn Persoz, welche er in seiner Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire vorgetragen und zu vertheidigen versucht hat. Hier nämlich (Chap. IV, p. 55 ff.) wird der Satz ausgesprochen: zwei Körper können unter einer bestimmten und unveränderlichen Bedingung nur in einem einzigen Verhältnisse chemisch sich verbinden, und diesem gemäfs nimmt H. Persoz weiter an, dafs alle übrigen Verbindungen zwischen jenen zwei Körpern, die etwa noch existiren, jene einzige unmittelbare Verbindung enthalten müfsten. Es liegt mir für jetzt zu weit, die Unhaltbarkeit dieser Ansicht hier nachzuweisen; ich will mich nur mit dem citirten Aufsatze beschäftigen.

Die Beobachtung des H. Pelouze, dafs aus der Auflösung eines Kupferoxydsalzes Kaliummonosulphidlösung ein Oxysulphid mit der Formel Cu_2 SO fälle, scheint mir die reichen Erfahrungen H. Rose's über das Verhalten des Schwefelbariums zum Wasser zu bestätigen. Nach letzterem liefse sich fast mit Gewifsheit voraussetzen, dafs das Monosulphid des Kaliums in der wässerigen Auflösung alsbald in Kali und Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium umgewandelt werde. Hieraus würde dann folgen, dafs, wenn eine solche Auflösung zu einer Kupfersalzlösung gebracht würde, leicht Kupferoxyd neben Kupfersulphid entstehen müfste, und es wäre nur auffallend, dafs der mit dem Kaliumsulphid verbundene Schwefelwasserstoff nicht auf das Kupferoxyd wirkte. Hinsichtlich des vermeintlichen Monosulphids des Kaliums theile ich vor der Hand nur ein paar Beobachtungen mit, deren Vervollständigung meine bisher sehr beschränkte Zeit und noch mehr meine sehr beschränkten materiellen Mittel verhindert haben. Versucht man das Kaliummonosulphid so darzustellen, dafs man ein Gemenge von Kaliumsulphat mit 4 Mgg. Kohle so lange und stark glüht, bis ruhiger Flufs eingetreten ist, so löst sich die dunkelzinnoberrothe Masse fast niemals farblos in ausgekochtem Wasser auf, möchte also entweder bisweilen bei dieser Darstellung ein höheres Sulphid enthalten können, oder das ursprüngliche Monosulphid mufs sich beim Auflösen verändern. Die auch in völlig angefüllten, gut verstopften Flaschen dargestellte Lösung hat in der Regel eine verhältnifsmäfsig dunkle gelbe Farbe und enthält immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Kieselsäure, was nicht zu verwundern ist, da das Schmelzen des oben angegebenen Gemenges immer nur in Thongefäfsen vorzunehmen, und um alles Sulphat zur Zerlegung zu bringen ziemlich lange fortzusetzen ist. Die Reduction des schwefelsauren Kali's in Wasserstoffgas geht ebenfalls erst in hohen Temperaturen vor sich, und die angewandten Glasröhren werden ebenfalls sehr

beträchtlich angegriffen; also mufs man auch hier auf Kieselsäure gefafst seyn. Reines Kaliummonosulphid aus Aetz- oder kohlensaurem Kali durch Anwendung von Schwefelwasserstoff auf trocknem oder nassem Wege darzustellen, habe ich selbst bis jetzt nicht versucht; indefs giebt L. Gmelin an, dafs das auf nassem Wege zu erhaltende Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium leicht an der Luft in Kaliumpentasulphid und Kali sich verwandle. Man sieht hieraus leicht ein, dafs allenfalls zu erklären sey, wie unter den angegebenen Umständen jenes Oxysulphid von Kupfer entstehen könne, ohne defshalb zu einer vor der Hand noch etwas gewagten Theorie seine Zuflucht zu nehmen.

Was nun den Grund anbelangt, den H. Persoz für seine Ansicht von der Zusammensetzung einiger Salze hernimmt, so steht derselbe auf nichts weniger als festem Boden. H. Persoz berücksichtigt bei seinen Beobachtungen blofs ein einziges kohlensaures Salz und pafst diesem seine sehr gebrechliche Hypothese an. Wenn nun auch der Niederschlag, der bei Einwirkung von heifsem Wasser auf ein Gemenge von gleichen Mgg. einfach kohlensauren Natrons und schwefelsauren Kupfers erscheint, die Zusammensetzung des Malachits hat, nämlich $2\,CuO + CO_2 + HO$, aber oft noch mit mehr Wasser verbunden ist, und jene Formel geduldig in $Cu_2\,O + O + CO_2 + HO$ sich umsetzen läfst, so ist eine solche Umsetzung nicht in der Formel der Kupferlasur vorzunehmen; denn $3\,CuO + 2\,CO_2 + HO$ pafst durchaus nicht zu jener Theorie; man müfste denn die abentheuerliche Formel belieben:

$$\begin{matrix}\tfrac{1}{2}\ Cu_2\,O \\ \tfrac{1}{2}\ H_2\,O\end{matrix} + O + CO_2,$$

die stark sich zu den Laurent'schen hinneigt. Allein es giebt noch mehre Körper, aus jenen drei Bestandtheilen bestehend, welche man künstlich erhalten kann durch Einwirkung von kohlensaurem Natron auf ein Kupferoxydsalz unter verschiedenen

Umständen, je nachdem nämlich das erstere Salz oder das letztere überwiegt, und bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur gearbeitet wird. So habe ich folgende Reihe gefunden :

$5\ (CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2+2\ HO)=$	$6\,CuO+$	CO_2+	$7\ HO$	
$4\ (CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2+2\ HO)=$	5 „	$+1$ „	$+6$ „	
$2\ (CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2+2\ HO)=$	3 „	$+1$ „	$+4$ „	*)
$2\ (CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2)=$	2 „	$+1$ „	$+2$ „	**)
$1\frac{2}{3}(CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2+1\frac{1}{2}HO)=$	$2\frac{2}{3}$ „	$+1$ „	$+3\frac{1}{6}$ „	
$1\frac{1}{2}(CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2)=$	$2\frac{1}{2}$ „	$+1$ „	$+1\frac{1}{2}$ „	
$(CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2+2\ HO)=$	2 „	$+1$ „	$+3$ „	*)
$(CuO+HO)+$	$(CuO+CO_2)=$	2 „	$+1$ „	$+1$ „	***)
$(CuO+HO)+1\frac{1}{2}$	$(CuO+CO_2+2\ HO)=$	$2\frac{1}{2}$ „	$+1\frac{1}{2}$ „	$+4$ „	

woran sich noch die Kupferlasur anschliefst :

$$(CuO + HO) + 2\ (CuO + CO_2) = 3\ CuO + 2\ CO_2 + 1\ HO.$$

Endlich hat sich mir noch das Doppelsalz :

$$(NaO + CO_2) + (CuO + CO_2) + 5\ HO$$

in kleinen, für mich undeutlichen Krystallen von schöner, fast vitriolblauer Farbe dargeboten; dieselben waren aus einer Auflösung des Kupferniederschlags durch kohlensaures Natron in überschüssigem Alkali bei längerem Stehenbleiben an der Luft entstanden. Wie man für die Mehrzahl dieser Körper die Theorie von Persoz anwenden soll, ist nicht zu übersehen.

Reicht nun die Ansicht des H. Persoz nur für das Pünktchen, für welches der Urheber dieselbe einführt, aber durchaus nicht für alle Carbonate aus, so ist sie nicht viel mehr für andere Salzgeschlechter anwendbar. H. Persoz macht schon selbst darauf aufmerksam, dafs die Sulphate sich gar nicht mehr so einfach vorstellen lassen, wie nach der bisherigen ungesuchten und ungekünstelten Theorie, indem statt $CuO + SO_3$ geschrieben werden müfste : $(Cu_2\,O) + O + 2\ SO_3$. Gewährte es gewifs viel Bequemlichkeit, wenn man die Schwefelsäure

*) lufttrocken. **) bei 60° getrocknet. ***) hinreichend getr.

als zweibasische Säure setzte, also ihre Formel verdoppelte (S_2 O_6), welche Ansicht von mir mehrfach, auch beiläufig in meinem System der anorganischen Chemie angedeutet worden ist, so müfsten für das neutrale Salz 2 Mgg. Basis aufgeführt werden, also 2 (Cu_2 O) O + S_2 O_6 und der gemeine Kupfervitriol mit der Formel (Cu_2 O) O + S_2 O_6 wäre ein Glied einer andern Kategorie als die Sulphate von Kali, Natron, Magnesia und den Monoxyden von Zink, Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w. Jenes Salz aber, das Glied der Hauptreihe der Sulphate nach Persoz' Meinung, mit der Formel 2 (Cu_2 O) O + S_2 O_6, kommt zwar vor, ist aber bis jetzt für sich allein nicht darzustellen gewesen, sondern hat sich nur in einer einzigen Verbindung, nämlich mit Kalisulphat, antreffen lassen; und auch diese Verbindung ist für jetzt eher eine zufällige zu nennen, da die Umstände zu particular sind, unter welchen sie sich bildet, und ihr Bestehen zu vorübergehend ist.

H. Persoz führt als Formel des Kupfervitriols auf:

$$Cu_2\ O + O + SO_3 + SO_3 + HO$$

oder als Doppelsalz:

$$\left.\begin{matrix} SO_3 + (Cu_2O) + O \\ SO_3 + (H) \quad + O \end{matrix}\right\} + Aq.$$

Der Grund, welcher das Aufführen des Wassers in obigem Ausdruck erheischt, ist zwar nicht angegeben, scheint aber wohl in der Angabe Graham's zu liegen, dafs das letzte Mgg. Wasser vom Kupfersulphat bei 221° und selbst in höheren Temperaturen erst sich trennen lasse, und dient hier vielleicht auch zur Milderung der allzugrofsen Widersprüche mit den bisherigen Annahmen und mit den Formeln anderer Sulphate: warum würde sonst nicht noch des völlig entwässerten Kupfervitriols gedacht? Und nun die wirklichen Doppelsalze, was für complicirte Formeln machen sie nothwendig! z. B. (KO + SO_3) + (CuO + SO_3) + 6 HO müfste geschrieben werden:

$$\left.\begin{array}{l} 2\ SO_3 + 2\ KaO \\ SO_3 + (Cu_2O)\,O \\ SO_3 + (H)\ \ O \end{array}\right\} + 11\ HO.$$

Jene Vorstellung soll aber nach Persoz die merkwürdige Einwirkung des Monosulphats von Kali auf den Kupfervitriol erklären. Hier aber ist vorerst Einiges in den Thatsachen zu berichtigen. Das Kalisulphat wirkt auch im Doppelsalze mit dem Kupfersulphat auf dieses zersetzend ein, wenn die gesättigte Auflösung des Doppelsalzes zum Kochen gebracht wird. Die Zersetzung geht schrittweis vorwärts und aus 2 ($KaO\ SO_3 + CuO\ SO_3$) entsteht zunächst $KaO\ SO_3 + 2\ CuO\ SO_3$ offenbar neben $KaO\ 2\ SO_3$. Der Theil $2\ CuO + SO_3$ ist aber sehr wenig beständig, und bei fortgesetztem Kochen, ja selbst bei Behandlung mit kaltem Wasser wird $4\ CuO + SO_3$ daraus; letzteres bleibt anfangs auch noch mit $KaO + SO_3$ in Verbindung, und kann nur langsam daraus isolirt werden. Am beständigsten ist $KaO\ SO_3 + 3\ (4\ CuO + SO_3)$, und diese Verbindung ist wahrscheinlich oft, wenn nicht immer für drittelschwefelsaures Salz ($3\ CuO + SO_3$) genommen worden *). Reines drittelschwefelsaures Kupferoxyd ist mir niemals vorgekommen, und ich habe daher Ursache an der Existenz eines solchen Salzes zu zweifeln. Auch hat Berzelius, welcher zuerst das Bestehen dieses Salzes behauptete, und der Formel Eingang in alle Bücher durch seine Auctorität verschaffte, schon im XI. Jahresberichte die Richtigkeit seiner früheren Angabe verneint. Jene Reaction auf das Kupfermonosulphat äufsert nur schwefelsaures Kali, durchaus nicht weder das gleiche Ammoniak- noch Natronsalz. Die Reaction des Kalisalzes ist aber auch auf andere Sulphate zu beobachten. Am allerdeutlichsten tritt sie beim Eisensesquisulphat hervor, und hier ist sie viel beträchtlicher, als beim Kupfersalze;

*) Archiv der Pharm. Bd. C, S. 288 ff.

aber auf das Eisensalz wirken auch die Sulphate von Ammoniak und Natron *).

Diese merkwürdige Eigenschaft des schwefelsauren Kali's sucht nun Persoz mit Hülfe seiner Vorstellung von der Zusammensetzung des Kupferoxyds zu erklären. Aber der Knoten liegt offenbar nicht blofs in der Kupferverbindung, sondern auch im schwefelsauren Kali, in der zusammentreffenden Leichtigkeit, womit sich einerseits doppeltschwefelsaures Kali, andererseits basisch schwefelsaures Kupferoxyd bildet, und um diese Leichtigkeit zu erklären, mufs man auf die Theorie der Salze im Allgemeinen zurückkommen, und besonders auf die Frage, ob die sauren und basischen Salze die resp. neutralen Salze enthalten, also diese die überschüssige Säure oder Basis, sey es in reinem oder gewässertem Zustande, anziehen, oder ob die Basen und die Säuren unmittelbar auch in andern Verhältnissen, als in denen der neutralen Salze, sich anziehen können. Weder für die eine, noch für die andere Ansicht sind durchgreifende Gründe oder gar Beweise vorzubringen. Aber noch viel weniger hat man triftigen Grund zur Annahme, dafs in der Art und Weise der Vereinigung der Elemente zu einem Ganzen, oder der *muthmafslichen* Anordnung der kleinsten Theilchen, eine Ursache verborgen liege, warum die chemischen Anzie-

---

*) Es scheint, als wenn H. Persoz meinte, Kupfervitriol, wenn er mit Eisenvitriol zusammenkrystallisirt, behalte in den entstehenden Krystallindividuen, die bekanntermafsen die Form des einen oder des andern einfachen Salzes haben können, in der Form des Eisenvitriols die nämliche Menge von Hydratoidwasser wie im reinen Zustande. Das wäre nicht richtig. Es ist eben merkwürdig, dafs, wenn die Krystalle die Form des Eisenvitriols haben, auch für den Kupfervitriol 7 Mgg. Hydratoidwasser herauskommen, wie, wenn Krystalle in Form des Kupfervitriols aus der gemengten Masse anschiefsen, für den Eisenvitriol blofs 5 Mgg. Wasser bleiben, welche Mengen Wasser die resp. einfachen Salze nicht aufzunehmen vermögen.

hungen des Körpers gerade so sich äufsern, wie wir es eben beobachten. In unserm speciellen Falle soll es möglich seyn einzusehen, dafs das Kupferoxyd wegen seiner nach H. Persoz complicirten Zusammensetzung fähig sey, die Schwefelsäure abzustofsen und an das einfach schwefelsaure Kali abzugeben? Der Anziehungskraft des Kalisalzes zu einem zweiten Aequivalent Schwefelsäure scheint H. Persoz gar keine, oder nicht die gehörige Rechnung zu tragen.

Die Zusammensetzung des chromsauren Kupferoxyds hat H. Persoz zu $3\ CuO + Cr\ O_3$ angegeben. Andere haben 2 und 4 Mgg. Kupferoxyd gefunden; was die richtige Angabe sey, müssen weitere Untersuchungen lehren. Aber das Ergebnifs mag seyn, was es will, es wird ebensowenig, wie das über das Sulphat erlangte, Licht auf die Zusammensetzung des Kupferoxyds werfen können.

Ich komme nun auf den ersten Grund, den H. Persoz für seine Meinung über die Zusammensetzung des Kupferoxyds anführt und welcher in der verschiedenen Dichtigkeit der beiden Kupferoxyde liegen soll. Man findet hier neue Bestimmungen der Dichtigkeiten, und zwar für das Oxydul 5,300, 5,342, 5,375 angegeben, aber nicht erwähnt, in welchem Zustande das zur Untersuchung benutzte Semioxyd war: für das krystallisirte fanden Royer und Dumas, sowie Karsten 5,75, Herapath gar 6,1, welche bedeutende Abweichung von den Zahlen des H. Persoz doch wohl eine Ursache haben mufs. Ebenso fand H. Persoz für das Kupferoxyd die Werthe 6,130, 6,225, 6,4, Herapath aber 6,401, Karsten 6,430. Nehmen wir als Dichtigkeiten des Kupferoxyduls und Oxyds die Werthe 5,75 und 6,40 an, so berechnen sich nach der bekannten procentischen Zusammensetzung beider Körper in diesen Gewichtsmengen gleicher Umfangstheile fast genau die gleichen Gewichtsmengen Kupfer, nämlich 5,11 und 5,12, und nimmt man die ungefähre Dichtigkeit des Kupfers zu 8,92 an, so würde jene

Gewichtsmenge Kupfer fast 0,6 (0,573) des Raumes einnehmen, welchen 8,92 metallisches Kupfer, 5,75 Semioxyd und 6,40 Monoxyd erfüllen, der übrige Raum (0,427) würde also im Semioxyd von 0,64, im Monoxyd von 1,28 Gewicht Sauerstoff erfüllt gedacht werden müssen, oder, wenn wir im Umfange des Kupfers eine Verschiedenheit nicht annehmen, zu welcher Hypothese wir weder gezwungen, noch veranlafst sind, würde das nämliche Gewicht Sauerstoff im Monoxyde den halben Raum einnehmen, wie im Semioxyde. Geht man von der Idee aus, im Oxyde sey Oxydul enthalten, so betrüge dasselbe 5,76 (in 6,40), welches Gewicht genau dasselbe Volum besitzt, wie das Monoxyd selbst; es müfste also, wenn der Sauerstoff zum Oxydul hinzutritt, dieser auf Nichts sich verdichten, um im nämlichen Raume bestehen zu können, und da diefs unmöglich ist, für eine Verdichtung des Semioxyds auch kein Beweis vorliegt, so müfste man bei unveränderter Masse des Kupfers zugeben, der im Oxydul enthaltene Sauerstoff ziehe sich zusammen, um dem noch zutretenden Sauerstoff Platz zu verschaffen. Hieraus geht also hervor, dafs im Monoxyde Semioxyd gewifs nicht anzunehmen ist.

Herr Persoz denkt sich jedoch die Sache anders. Er stellt zuerst eine Hypothese auf, um für die Dichtigkeit des Sauerstoffs im festen Zustande einen Werth zu erhalten und nimmt mit origineller Willkührlichkeit an, das Sauerstoff*gas* verdichte sich in gleichem Verhältnisse wie Wassergas oder Dampf. Unter dieser völlig unbegründeten Voraussetzung wird dann die Dichtigkeit des *festen* Sauerstoffs = 1,791 gesetzt. Diese Gröfse modificirt sich jedoch ein klein wenig, wenn man als spec. Gewichte des Wasserdampfes nach Gay-Lussac 0,6235, und des Sauerstoffgases nach Regnault 1,1056 in die Rechnung einführt; die für den condensirten Sauerstoff nach H. Persoz berechnete Zahl wäre dann 1,773. Aber hier müfste der Sauerstoff *flüssig* angenommen werden; denn die Condensation des

Wasserdampfes ist ja von H. Persoz auch nur zu *flüssigem* Wasser angenommen worden. H. Persoz will aber die Dichtigkeit des *festen* Sauerstoffs berechnen, also mufs auch die Dichtigkeit des *festen* Wassers zu Grunde gelegt werden; diese ist nach Royer und Dumas 0,950, nach Osann gar 0,9268 und hierauf stiege die Dichtigkeit des hypothetisch festen Sauerstoffs auf 1,86 oder 1,91. Nach H. Persoz sollen nun zur Bildung des Kupfersemioxyds beide Elemente ohne Condensation zusammentreten, also $8,92 + 1,79 = 10,71 = 2 \times 5,355$; der Werth 5,355 ist aber, wie man sieht, wirklich im ungefähren Mittel das spec. Gewicht des Kupferoxyduls, wie es H. Persoz bestimmt. Das Oxyd entsteht nach H. Persoz aus 2 Vol. Kupferoxydul und 1 Vol. Sauerstoff, welche auf 2 Vol. sich condensiren; denn $2 \times 5,355 + 1,79 = 12,50 = 2 \times 6,25$. Diese Uebereinstimmung mit gefundenen Zahlen ist wirklich blendend, überraschend, beruht aber auf einem kleinen Irrthum. Denn 8,92 Kupfer verbindet sich zu Semioxyd nicht mit 1,79 Sauerstoff (oder wenn man die richtigen Zahlen anwendet, gar mit 1,86 bis 1,91), sondern nur mit 1,115, und 10,71 Kupfersemioxyd nehmen zur Bildung von Monoxyd auch wieder nicht 1,79 Sauerstoff, sondern 1,19 auf. Also ist die ursprüngliche, auf eine rein willkührliche Hypothese begründete Berechnung der Dichtigkeit des Sauerstoffs in festem Zustande *völlig falsch* und sämmtliche darauf gebauten Schlüsse fallen demnach ohne Rettung zusammen, wenn man auch gar nicht darnach fragt, ob bei der von H. Persoz angenommenen Verdichtung der vermeintlichen Bestandtheile des Kupfermonoxyds sich auch das Kupfersemioxyd verdichten solle, wie stark diese Verdichtung sey und vor Allem, wie sie überhaupt bewiesen werden könne.

Ueber zwei neue Reihen flüchtiger organischer Basen;

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Aus einem Briefe an Professor Liebig).

Bei einer weiteren Ausdehnung meiner Studien über die Einwirkung organischer Chloride und Bromide auf das Anilin, als deren erstes Ergebnifs die Darstellung der Doppelbase Melanilin bereits vor längerer Zeit mitgetheilt wurde, bin ich zur Kenntnifs von zwei neuen Gruppen flüchtiger Alkaloïde gelangt, deren Bildung mir einiges Licht über die Natur dieser Verbindungen im Allgemeinen zu verbreiten scheint.

Ich habe nämlich gefunden, dafs das Anilin und die Basen, welche ihm analog sind, unter dem Einflusse der Bromide des Methyls, Aethyls und Amyls *ein* oder *zwei* Aeq. Wasserstoff verlieren, welche durch die entsprechenden Alkoholradikale vertreten werden. Das Ammoniak verliert unter denselben Bedingungen *ein*, *zwei* oder *drei* Aeq. Wasserstoff. welche ebenfalls durch eine correspondirende Anzahl von Radikal-Aequivalenten ersetzt werden.

Man gelangt auf diese Weise zu einer beinahe unabsehbaren Reihe sehr scharf characterisirter flüchtiger Alkaloïde. Ich habe bis jetzt folgende Gruppen untersucht :

$$C_4\ H_5 = Ae = \text{Aethyl}$$
$$C_{10}\ H_{11} = Ayl = \text{Amyl}$$
$$C_{12}\ H_5 = Pyl = \text{Phenyl.}$$

1) $\left.\begin{matrix}H\\H\\Pyl\end{matrix}\right\}N$ Anilin Phenamin $\left.\begin{matrix}H\\H\\Pyl\end{matrix}\right\}N$ Phenamin $\left.\begin{matrix}H\\H\\Ae\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin

2) $\left.\begin{matrix}H\\Ae\\Pyl\end{matrix}\right\}N$ Aethylo-phenamin $\left.\begin{matrix}H\\Ayl\\Pyl\end{matrix}\right\}N$ Amylo-phenamin $\left.\begin{matrix}H\\Ae\\Ae\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin

3) $\left.\begin{matrix}Ae\\Ae\\Pyl\end{matrix}\right\}N$ Diäthylophenamin $\left.\begin{matrix}Ae\\Ayl\\Pyl\end{matrix}\right\}N$ Aethylamilophenamin $\left.\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin.

Die erste dieser Reihen enthält bereits bekannte Körper, nämlich Anilin, und die merkwürdige, von Herrn Wurtz zu Anfang dieses Jahres entdeckte Base. Es sind diefs Amidbasen. Die zweite und dritte Reihe, welche man als Imidbasen und Stickstoffbasen bezeichnen könnte, sind neue.

Die Theorie der flüchtigen Basen nimmt hiernach eine sehr einfache Form an.

Eine detaillirte Beschreibung dieser Körper, von denen besonders das Diäthylamin und das Triäthylamin meine Aufmerksamkeit in Anspruch nahmen, habe ich der Royal Society of London mitgetheilt.

Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen;

von *V. Regnault* und *J. Reiset.*

Die Respiration der Thiere wurde von vielen und ausgezeichneten Physiologen und Chemikern untersucht. Die einen beschäftigten sich einzig und allein mit den chemischen Veränderungen, welche die Luft durch den Aufenthalt der Thiere in ihr erleidet; die anderen haben sich vorzugsweise mit der Untersuchung der Organe und Flüssigkeiten des thierischen Organismus abgegeben, durch welche diese Aenderung bewirkt wird und welche die hauptsächlichsten Functionen der Respiration ausüben. Unsere sehr beschränkten Kenntnisse in der Physiologie erlaubten uns nicht, diesen zweiten Theil der Frage zu berühren; wir haben uns mit dem ersten begnügt.

Die Veränderungen, welche der Aufenthalt der Thiere in der atmosphärischen Luft bewirkt, hängen nicht nur von der Respiration durch die Lunge ab, sondern auch noch von den Gasen, welche durch die Haut und den Darmkanal entweichen. In der vorliegenden Arbeit haben wir zuerst diese verschiedenen Wirkungen nicht getrennt untersucht; wir haben, mit einem Worte, die ganze Veränderung bestimmt, wir haben die Erscheinung untersucht, welche die neueren Physiologen mit dem Worte *Perspiration* bezeichnen. Wir haben hierauf den Theil der ganzen Erscheinung, welcher der Perspiration durch die Haut und durch den Darmkanal zukommt, zu bestimmen gesucht.

Unsere Arbeit würde ein bei weitem gröfseres Interesse darbieten, wenn wir uns gleichzeitig mit der Respiration und der Ernährung der Thiere hätten beschäftigen können, d. h. wenn die Erscheinungen der Respiration an Thieren hätten untersucht werden können, deren Nahrung durch die chemische Analyse genau bestimmt war, und wenn die Menge und chemische Natur der Excrete mit derselben Genauigkeit festgesetzt worden wäre. Von diesem Gesichtspuncte ausgehend, haben wir unsere Untersuchung in Gemeinschaft mit unserem Freunde, Hrn. Millon, begonnen, welcher sich besonders mit der Ernährung der bei unseren Versuchen benutzten Thiere beschäftigen sollte; leider haben verschiedene Geschäfte und die Abreise des Hrn. Millon von Paris sich der Ausführung unseres Vorhabens widersetzt. Hr. Millon wird seinerseits die Versuche, welche er über die Ernährung angestellt hat, veröffentlichen.

Boyle, Hales, Cigna, Black und Priestley haben zuerst beobachtet, dafs die Respiration einen deutlichen Einflufs auf die atmosphärische Luft ausübt, dafs ihr Volum hierbei verringert wird, dafs ihre Natur sich ändert und dafs nach ziemlich kurzer Zeit die zu dieser Thätigkeit nothwendige Flüssigkeit das Vermögen verliert, das Leben der Thiere zu unterhalten.

Lavoisier (Mémoires de l'Académie des Sciences, années 1777, 1789 und 1790) theilte 1785 mit, dafs sehr wahrscheinlich die Respiration sich nicht nur mit einer Verbrennung des Kohlenstoffs begnüge, sondern dafs sie aufserdem die Verbrennung eines Theils des in dem Blute enthaltenen Wasserstoffs bewirke. Dieser berühmte Chemiker beschäftigte sich wiederholt mit dem Studium dieser wichtigen Erscheinung, bald allein, bald in Gemeinschaft mit Laplace und Séguin. Er wies nach, dafs der Stickstoff bei der Respiration sich nicht merklich verändere, dafs die Erzeugung von Kohlensäure und die Absorption von Sauerstoff bei demselben Individuum sich nicht gleichblieben; sie waren gröfser während der Verdauung und nahmen in dem Zustande der Bewegung zu. Nach Lavoisier wird der thierische Organismus von drei Hauptthätigkeiten regiert: der Respiration, welche Wasserstoff und Kohlenstoff verzehrt und Wärme liefert, der Transpiration, welche zu- oder abnimmt, je nachdem es nöthig ist, mehr oder weniger Wärme wegzunehmen, endlich der Verdauung, welche dem Blut das wieder zuführt, was es durch die Respiration und Transpiration verloren hat. Die neueren Untersuchungen haben diese tiefen Ansichten des ausgezeichneten Gelehrten bestätigt.

Allen und Pepys veröffentlichten 1808 (Philos. trans. 1808) eine wichtige Arbeit über die Respiration des Menschen durch die Lunge. Ihr Apparat bestand aus zwei kleinen Quecksilbergasometern, in welche die gasförmigen Producte der Respiration geleitet wurden, und einem dritten Wassergasometer von weit gröfserer Ausdehnung, welcher die zur Respiration nöthige Luft lieferte. Die dem Versuch sich unterwerfende Person brachte den Mund mittelst eines Mundstücks in Verbindung mit einer Röhrenleitung, während die Nase durch eine Klemme geschlossen wurde. Hähne, welche die Person erreichen konnte, erlaubten ihr während des Einathmens reine Luft aus dem Wassergasometer zu schöpfen und bei dem Ausathmen die

verdorbene Luft in eines oder das andere der Quecksilbergasometer zu leiten. Die Hauptschlüsse, welche Allen und Pepys aus ihrer Untersuchung zogen, sind folgende :

Die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure ist dem Volum nach der Menge des verzehrten Sauerstoffs gleich. Man hat demnach keine Ursache, eine Bildung von Wasser anzunehmen. Nur unter für die Respiration ungünstigen Umständen, bemerkte man eine merkliche Sauerstoffabsorption.

In einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff bildet der Mensch mehr Kohlensäure als in der atmosphärischen Luft. Die Respiration scheint weder Wasserstoff, noch ein anderes Gas zu entwickeln.

Edwards führt in seinem Werke : De l'influence des agents physiques sur la vie eine grofse Anzahl von Versuchen über die Respiration bei verschiedenen Thierklassen an. Da die von ihm angewandten sehr einfachen Apparate nur einen geringen Rauminhalt hatten, war er genöthigt kleine Thiere zu wählen und aus der Klasse der Säugethiere sehr junge Individuen, z. B. Wasserschweine und Hunde von ein oder zwei Tagen. Edwards zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse :

Das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem ganzen absorbirten Sauerstoff schwankt zwischen $\frac{2}{3}$ und 1.

In gewissen Fällen erlitt der Stickstoff der Luft keine merkliche Veränderung und man kann annehmen, dafs keine deutliche Ausathmung von Stickstoff stattfand, da die Differenzen den Versuchsfehlern zugeschrieben werden können. Bei einer grofsen Anzahl anderer, im Frühjahr und im Sommer angestellter Versuche zeigte indessen die zur Respiration verwendet gewesene Luft einen solchen Ueberschufs an Stickstoff, dafs man eine Ausathmung dieses Gases nicht läugnen kann. Dieser Ueberschufs übersteigt weit das Volumen der Lungen; er bildet einen beträchtlichen Theil von dem ganzen Volum des Thiers

und er steigt zuweilen auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ von dem Volum des verzehrten Sauerstoffs. Die während des Winters an kleinen Vögeln angestellten Versuche gaben ein direct entgegengesetztes Resultat : der Verlust an Stickstoff war eben so auffallend als der Ueberschufs in den, während des Sommers angestellten Versuchen. Bei den jungen Säugethieren, wie bei den kleinen Wasserschweinen, wurde niemals, weder im Sommer noch im Winter, eine Absorption von Stickstoff beobachtet.

Edwards glaubt nach diesen Resultaten, dafs ein in atmosphärischer Luft athmendes Thier gleichzeitig Stickstoff absorbirt und entbindet. Aus dem Verhältnifs, in welchem dieses stattfindet, können drei verschiedene Resultate hervorgehen, je nach der Constitution der Individuen und den Umständen, in welchen sie sich befinden. Wenn die Ausathmung die Absorption überwiegt, so zeigt der Versuch nur eine Ausathmung an; herrscht die Absorption vor, so ist der Unterschied beider die gefundene Absorption; finden beide Functionen in gleichem Maafse statt, so sieht man weder die Wirkung der einen, noch die der anderen und der ausgeathmete Stickstoff ist dem eingeathmeten gleich.

Edwards macht sich von der Erscheinung der Respiration folgende Vorstellung : Der Sauerstoff, welcher bei der Respiration in atmosphärischer Luft verschwindet, wird vollständig absorbirt; er wird ganz oder zum Theil in den Strom der Circulation mitgenommen. Er wird durch eine mehr oder weniger nahe kommende Menge von ausgeathmeter Kohlensäure ersetzt, welche entweder ganz oder zum Theil von der in der Blutmasse enthaltenen herrührt. Aufserdem absorbirt das atmosphärische Luft einathmende Thier Stickstoffgas; dieser Stickstoff wird ganz oder theilweise in die Masse des Blutes aufgenommen. Der absorbirte Stickstoff wird durch eine mehr oder weniger äquivalente Menge von ausgeathmeten Stickstoff ersetzt, welcher ganz oder zum Theil aus dem Blute stammt.

Nach dieser Ansicht ist die Respiration nicht mehr ein rein chemischer Procefs, keine einfache Verbrennung in der Lunge, worin der Sauerstoff der eingeathmeten Luft sich mit Kohlenstoff aus dem Blute zu Kohlensäure verbindet, welche sogleich austritt, sondern vielmehr eine aus verschiedenen Theilen zusammengesetzte Function : einerseits die Absorption und Ausathmung, Eigenschaften aller lebendigen Wesen, andererseits die Mitwirkung der beiden Hauptbestandtheile der Atmosphäre, des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

Lavoisier und Laplace hatten durch directe Versuche zu beweisen gesucht, dafs die von einem Meerschweinchen in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärmemenge, ganz oder fast ganz von der Verbrennung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs bei der Respiration herrühre. Da diese Versuche nicht hinreichend entscheidend waren, so veranlafste die Academie eine neue Untersuchung derselben Frage, indem sie dafür einen Preis aussetze. Dulong und Despretz beschäftigten sich gleichzeitig mit derselben und erhielten nahezu gleiche Resultate. Wir erwähnen hier nur derjenigen, welche auf die Veränderung der atmosphärischen Luft durch die Respiration der Thiere Bezug haben.

Nach Despretz (Annales de Chim. et de Phys. 2me sér. T. XXVII) verschwindet aufser dem zur Bildung von Kohlensäure verwendetem Sauerstoff, noch ein anderer, und zuweilen im Verhältnifs zum ersteren sehr grofser Theil dieses Gases. Im Allgemeinen ist dieser bei jungen Thieren gröfser als bei Erwachsenen. Das Verhältnifs zwischen der Menge des auf diese Weise verschwundenen Sauerstoffs zu der ganzen Menge des verzehrten Sauerstoffs schwankte in seinen Versuchen zwischen 0,22 bis 0,38. Bei der Respiration der fleisch- oder pflanzenfressenden Säugethiere, sowie bei der Respiration der Vögel findet eine Ausathmung von Stickstoff statt, dessen Menge bei den Fleischfressern kleiner ist als bei den Pflanzenfressern.

Das Verhältnifs zwischen dem Volum des ausgeathmeten Stickstoffs und dem ganzen Volum des verzehrten Sauerstoffs schwankte in den Versuchen Despretz's zwischen 0,10 bis 0,33.

Nach Dulong (Annales de Chim. et de Phys. 3me sér. T. I) ist gleichfalls das Volum des verzehrten Sauerstoffs gröfser als das der Kohlensäure; es wird demnach ein Theil des absorbirten Sauerstoffs zu etwas anderem als zur Bildung von Kohlensäure verwendet. Der Ueberschufs des Volums des absorbirten Sauerstoffs über das der Kohlensäure, beträgt im Mittel $\frac{1}{10}$ der letzteren und erhebt sich für Kaninchen, Wasserschweine und Tauben niemals auf $\frac{1}{5}$. Für Hunde, Katzen und Falken sinkt dieselbe Zahl niemals unter $\frac{1}{4}$. Dieselbe ist immer nahe $\frac{1}{3}$ und manchmal $\frac{1}{2}$. Die verschiedenen Zeitpunkte der Verdauung scheinen keinen constanten Einflufs auf diese Unterschiede zu haben; die Absorption ist indessen in jugendlichem Alter gröfser als in höherem Alter.

Beim Vergleichen des Volums der ausgeathmeten Luft mit dem Volum der eingeathmeten, bemerkte Dulong in gewissen Fällen eine Verminderung, welche genau der durch die Analyse gefundenen Abnahme des Sauerstoffs gleich kam; in anderen Fällen, und die Zahl derselben war die gröfsere, war die Verringerung des Volums kleiner als sie bei unverändertem Stickstoffgehalt gewesen wäre; endlich war in einer kleinen Zahl von Fällen das Volum der ausgeathmeten Luft gröfser wie das der eingeathmeten. Dieser letztere Fall wurde nur bei Pflanzenfressern beobachtet. Da die Volumzunahme des Stickstoffs sehr häufig die derartigen Beobachtungen zukommenden Fehler übertraf, schlofs Dulong, dafs bei dem Acte der Respiration sich Stickstoff entwickelt, dessen Volum bei den Fleischfressern immer geringer ist, als das des absorbirten Sauerstoffs, bei den Pflanzenfressern aber zuweilen, obgleich selten, gröfser ist. In den von Dulong angeführten Versuchen, schwankte das Volum

des entwickelten Stickstoffs im Vergleich zu dem ganzen Volum des verzehrten Sauerstoffs von 0,00 bis 0,28, in einem einzigen Versuch wurde eine Absorption von Stickstoff beobachtet, welche 0,06 von dem Volum des verzehrten Sauerstoffs betrug.

Die wesentliche Verschiedenheit zwischen den von Dulong und den von Despretz erhaltenen Resultaten, in Beziehung auf den uns angehenden Punkt besteht darin, dafs in den ersteren eine im Allgemeinen viel geringere Entwickelung von Stickstoff beobachtet wurde. Es läfst sich aber durch einen einfachen Schlufs nachweisen, dafs diese enorme Stickstoffentwickelung bei der Perspiration der Thiere unmöglich stattfinden kann. In der That würde die, in 24 Stunden von einem Thier ausgeathmete Stickstoffmenge, nicht nur die Menge des in den Nahrungsmitteln während dieser Zeit verzehrten Stickstoffs bei weitem übersteigen, sondern sie wäre, wie Liebig nachgewiesen hat, so grofs, dafs, selbst bei Vernachlässigung der in den Excrementen entfernten sehr beträchtlichen Stickstoffmenge, ein Thier in einigen Tagen mehr Stickstoff entwickeln würde, als es in seinem ganzen Körper enthält. Wenn nun aber die Menge des ausgeathmeten Stickstoffs ungenau in diesen Versuchen gefunden wurde, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem ganzen verzehrten Sauerstoff gleichfalls nicht genau ist; denn die Mengen der Gase, welche die durch die Respiration veränderte Luft bilden, wurden in derselben Analyse bestimmt.

Valentin und Brunner, sowie Erlach (Valentins Physiologie, zweite Auflage, Band I) haben kürzlich zahlreiche Versuche, sowohl über die Respiration durch die Lunge des Menschen, als auch über die Perspiration von Thieren veröffentlicht. Diese Versuche mögen schätzbare Beiträge zu dem physiologischen Studium der Respiration liefern, aber sie enthalten keine bestimmte Lösung der verschiedenen Fragen,

welche zu behandeln wir uns vorgenommen haben; die Ursache hiervon liegt darin, dafs bei der von den Verfassern befolgten Methode, man weder genau das ursprüngliche Volum der reinen Luft, noch das Volum der durch die Respiration verdorbenen Luft kennt.

Valentin und Brunner haben indessen auf ihre Versuche eine neue Theorie der Respiration gegründet, welche sie in letzter Instanz auf eine *Diffusionserscheinung* zurückführen. Wir wollen eine Idee davon zu geben versuchen; dieselbe wird wahrscheinlich unvollständig seyn, denn wir müssen zugeben, dafs wir sie nicht gut verstanden haben.

Wenn zwei Gase, welche keine chemische Verwandtschaft zu einander haben, durch eine poröse Wand getrennt, gleichem Drucke ausgesetzt sind, so findet eine Diffusion beider Gase, jedes zu dem anderen statt, bis die ausgewechselten Volume in umgekehrtem Verhältnifs der Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit stehen. Dieses Gesetz wurde hauptsächlich durch die sehr genauen Versuche von Graham ermittelt.

Ist nun die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei 0° und unter einem Druck von 0,760 M.,

	gleich 1,00000	dessen	Quadratwurzel	1,00000	ist
so ist die des Sauerstoffs	1,10563	„	„	1,0515	„
die der Kohlensäure	1,52910	„	„	1,2366	„
die des Stickstoffs	0,97137	„	„	0,9856	„

Wenn demnach Sauerstoff und Stickstoff unter gleichem Druck, sich mittelst Diffusion durch eine poröse Wand vermischen, so mufs für 1 Vol. Stickstoff, welches eintritt, $\frac{0,9856}{1,0515}$ $= 0,9373$ Sauerstoff austreten. Sind die durch die Membrane getrennten Gase Sauerstoff und Kohlensäure, so mufs $\frac{1,0515}{1,2366}$ $= 0,8503$ Kohlensäure für 1 Vol. Sauerstoff austreten.

Valentin und Brunner nehmen an, dafs bei der Respiration der Thiere eine ähnliche Diffusionserscheinung stattfindet. Das Blut, welches zu den Lungen, nachdem es den Kreislauf vollendet hat, zurückkehrt, enthält eine grofse Menge von Kohlensäure aufgelöst, und es würde nun, durch die Membranen der Lunge hindurch, zwischen diesem Gas und der in der Brusthöhle enthaltenen atmosphärischen Luft eine dem erwähnten Gesetze unterworfene Diffusion eintreten. Das Blut würde durch die Membrane einen Theil seiner Kohlensäure verlieren und dafür eine entsprechende Menge von Sauerstoff aufnehmen : auf 1 Volum absorbirten Sauerstoffgases würden 0,85 Volum Kohlensäure ausgeathmet werden. Was den Stickstoff der Atmosphäre betrifft, so würde er bei dieser Erscheinung wegen seiner Unlöslichkeit in Blut ohne Einflufs seyn.

Wir begreifen nicht, wie die Erscheinung der Respiration, so betrachtet, der Diffusion zweier Gase gleichgesetzt werden kann, welche unter gleichem Druck mittelst einer Membrane getrennt sind. Wir geben gerne zu, dafs die Kräfte, welche das Vermischen zweier Gase in letzterem Falle bewirken, bei den Respirationserscheinungen mitwirken, aber die Bedingungen scheinen uns ganz verschieden zu seyn. Die Gase befinden sich nicht beide im elastischen Zustande; das eine derselben, die Kohlensäure, ist in einer Flüssigkeit gelöst, durch deren Wirkung die Diffusionserscheinung beträchtlich verändert werden mufs. Das zweite Gas, welches sich auf der anderen Seite der durchdringlichen Wand befindet, ist nicht reiner Sauerstoff; es ist ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, in welchem der Sauerstoff allein nur $\frac{1}{5}$ seiner ganzen Spannkraft besitzt. Das Graham'sche Gesetz würde nun, selbst wenn es sich bei der vorliegenden Erscheinung anwenden liefse, wenigstens verlangen, dafs der Sauerstoff rein sey und dafs er für sich allein einen Druck ausübte, der dem Druck der Kohlensäure auf die andere Seite der Wand gleich sey.

Wie dem nun auch sey, da Valentin und Brunner selbst aussagen, dafs die Erklärung, welche sie von der Respirationserscheinung geben, nicht aus theoretischen Speculationen hergeleitet sey, sondern dafs sie dieselbe als den genauen Ausdruck der Thatsachen betrachten, so ist es leicht, dieselbe einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. Diese Theorie verlangt in der That, dafs ein constantes Verhältnifs zwischen der entwickelten Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff bestehe, und dafs dieses gleich 0,85 sey.

Zur vollständigen Mittheilung der, über die chemischen Veränderungen der atmosphärischen Luft bei der Respiration der Thiere veröffentlichten Arbeiten, bleibt uns noch übrig, der kürzlich von Marchand ausgeführten Versuche zu erwähnen, obgleich die Abhandlung dieses Chemikers (Journal für pract. Chem. XLIV, S. 1) lange Zeit nach der Vollendung unserer eigenen Versuche erschienen ist. Marchand hat sich die Entscheidung der Frage, ob bei der Respiration Stickstoff entbunden oder absorbirt werde, vorgenommen. Er bemerkte, dafs bei allen seinen Versuchen Stickstoff entwickelt werde, dafs aber die Menge desselben stets äufserst gering sey. In 10 derartigen Versuchen mit Meerschweinchen, war die Menge des auf 100 Volum Kohlensäure entbundenen Stickstoffs : 0,65; 0,89; 1,11; 0,69; 0,88; 1,38; 0,88; 1,03; 0,91; 0,98, im Mittel 0,94. Drei Versuche mit einer Taube, gaben an ausgeathmetem Stickstoff 1,05; 0,78; 0,74, im Mittel 0,85.

Wir haben im Vorhergehenden nicht von den Versuchen gesprochen, einige Fragen der Respiration, namentlich die Entwickelung oder Absorption des Stickstoffs, auf indirectem Weg zu lösen.

Boussingault unterwarf während mehrerer Tage eine Kuh und ein Pferd einer bestimmten Fütterung, deren Menge und chemische Zusammensetzung er genau kannte; er sammelte, wog und analysirte mit der gröfsten Sorgfalt alle festen und

flüssigen Excrete. Er beobachtete hierbei, dafs eine beträchtliche Menge des Stickstoffs der Nahrung sich in den Excreten nicht wieder vorfand und dafs dieser durch die Perspiration entfernt worden seyn mufste, da die Thiere nur gerade unterhalten worden und nicht merklich an Gewicht zugenommen hatten. Ein mit einer Turteltaube angestellter Versuch gab ihm ein ähnliches Resultat. Der ausgeathmete Stickstoff machte in allen Fällen nur einen sehr kleinen Bruchtheil von dem Volum der entbundenen Kohlensäure aus.

Endlich hat in der jüngsten Zeit Barral (Annales de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXV, p. 129) dieselbe Versuchsweise auf den Menschen angewandt; er beobachtete gleichfalls eine Entwickelung von Stickstoff, welche etwa $\frac{1}{100}$ von dem Volum der erzeugten Kohlensäure betrug.

Aus der mitgetheilten geschichtlichen Darstellung ersieht man, dafs die Experimentatoren, weit davon entfernt, in den Hauptpuncten der Respirationserscheinungen übereinzustimmen, häufig selbst zu einander widersprechenden Schlüssen gelangt sind. Wir halten uns nicht dabei auf, das von ihnen befolgte Verfahren auseinander zu setzen, obgleich es häufig leicht wäre, Fehlerquellen darin anzuzeigen, welche die Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten erklären; wir begnügen uns damit, eine allgemeine Bemerkung mitzutheilen, welche sich auf die Mehrzahl der Methoden anwenden läfst.

In den bis jetzt über die Perspiration angestellten Versuchen brachte man die Thiere in einen begränzten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum und bestimmte die Veränderung, welche die Luft durch einen mehr oder weniger langen Aufenthalt des Thiers erlitt. In anderen Fällen befand sich das Thier in einem engeren Raum, der mit zwei Gasometern in Verbindung stand. Der eine der beiden Gasometer enthielt die normale Luft, welche man langsam durch den Raum, in welchem das Thier sich befand, streichen liefs, und man sammelte die

verdorbene Luft in dem zweiten Gasometer auf. Es ist in beiden Versuchsarten wesentlich, dafs die Luft keine beträchtliche Veränderung erleide, weil sonst die Respiration des Thieres in einer von der atmosphärischen Luft zu verschiedenen Luftart stattfinden würde; wenn aber die zur Unterhaltung der Respiration dienende Luft nur kleine Veränderungen erleidet, so ist es klar, dafs dieselben sich nur sehr schwierig genau bestimmen lassen und dafs das Resultat durch die Fehler der Analyse zu stark beeinflufst wird.

Unsere Versuche wurden nach einer gänzlich verschiedenen Methode ausgeführt. Wir haben uns die Bedingung aufgestellt, die Thiere sehr lange Zeit, häufig mehrere Tage lang, in einem begränzten Raum verweilen zu lassen, unter solchen Umständen jedoch, dafs diese Luft durch den Apparat selbst, stets auf die normale Zusammensetzung zurückgeführt werde. So verzehrte die Respiration einerseits eine beträchtliche Menge von Sauerstoff und entband eine grofse Quantität Kohlensäure; andererseits würde eine Entwickelung oder eine Absorption von Stickstoff sich durch bemerkliche Schwankungen in der Zusammensetzung eines begränzten Luftvolums bemerklich machen, wenn der Aufenthalt des Thieres längere Zeit dauert.

Wir werden nun unsere Apparate der Reihe nach beschreiben :

Unser Apparat besteht wesentlich aus 3 Theilen :

1) dem Raum, in welchem das Thier eingeschlossen ist;

2) dem Condensator der bei der Respiration gebildeten Kohlensäure;

3) dem Apparat, welcher fortwährend den absorbirten Sauerstoff ersetzt.

1) Der Raum, in welchem das Thier sich befindet, besteht aus einer tubulirten Glasglocke A (Tafel I, Fig. 1), von etwa 45 Liter Inhalt, deren untere Oeffnung auf eine gufseiserne Scheibe DD′, welche zwei Furchen enthält, eingekittet ist. Diese

Scheibe, von welcher die Figur 2 einen Durchschnitt darstellt, besitzt einen centralen Ausschnitt, welcher grofs genug ist, um durch ihn das Thier einbringen zu können, und welcher mittelst eines Deckels, durch Bolzen und dazwischen gebrachten Mennigkitt geschlossen werden kann. Das Thier ruht auf einer dünnen, kleinen Platte, welche aus einem, von einer grofsen Anzahl von Löchern durchbohrten, Eisenblech *mn* besteht, das mit kleinen hölzernen Leisten bedeckt ist, damit das Thier nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Eisen sey, wodurch es auf eine nachtheilige Weise erkältet werden könnte. Da diese Platte einen um etwas kleineren Durchmesser als die Oeffnung besitzt, so kann man sie nach Einbringung des Thiers leicht einführen; man befestigt sie hierauf mit Hülfe von drei Klinken s, s', s''.

Der Deckel, die Eisenplatte des Bodens und der innere Theil der gufseisernen Scheibe sind mit Mennige angestrichen, damit keine Sauerstoffabsorption durch das Metall stattfinden könne.

Die Glocke A ist mit einem Glascylinder BB′ DD′, von 0,50 Meter Durchmesser, umgeben, welcher in die zweite Furche der gufseisernen Scheibe eingekittet ist. Derselbe ist mit Wasser angefüllt, welches man auf constanter Temperatur erhalten kann. Der ganze Apparat ruht auf einem hölzernen Gestell.

Die obere Oeffnung der Glocke ist in Metall gefafst, durch welches mehrere kleine Tubulaturen gehen.

Durch den ersten Tubulus ist die Glocke mit einem Quecksilbermanometer *abc* verbunden, welches zu jeder Zeit die Spannung des inneren Gases anzeigt. Durch die beiden Tubulaturen i, i' communicirt die Glocke mit dem Condensator der Kohlensäure.

Der vierte Tubulus dient endlich zur Einführung des zur Respiration nöthigen Sauerstoffs.

2) Der Apparat, in welchem die Kohlensäure condensirt wird, besteht aus 2 Gefäfsen C, C′, welche doppelt tubulirt sind und 3 Liter fassen; sie sind durch ihre unteren Tubulaturen mittelst eines langen Kautschukrohrs *q*, *q*′′, *q*′ in Verbindung gesetzt, welches auswendig mit Leinwand überzogen ist und einen inneren Durchmesser von etwa 20 Millimeter besitzt. Die oberen Tubulaturen sind in Metall *m*, *m*′ gefafst und communiciren durch lange Kautschukröhren mit den zwei Tubulaturen *ik*, *i*′*k*′, der Glocke. Diese Röhren sowohl als die lange Röhre *q q*′′ *q*′ sind aus dem besonderen Fabrikate, welches man im Handel vulkanisirtes Kautschuk nennt, verfertigt, das bekanntlich durch grofse Dehnbarkeit sich auszeichnet.

Man bringt in die Gefäfse C, C′ etwa 3 Liter einer Auflösung von kaustischem Kali, deren Zusammensetzung und Gewicht man genau kennt.

Diese beiden Pipetten C, C′ sind an beweglichen Haltern befestigt, welche aus den eisernen Rahmen *p o s t*, *p*′ *o*′ *s*′ *t*′ bestehen, die ihrerseits durch den Balancier $\alpha\ \beta\ \alpha'\ \beta'$ in Bewegung gesetzt, durch die vertikalen Stangen *uv*, *zw*, *u*′*v*′ *z*′*w*′ geführt werden.

Der Balancier erhält seine oscillirende Bewegung durch die Bläuelstange $\gamma\delta\lambda$ einer kleinen, durch ein Gewicht von 200 Kilogrammen getriebenen Maschine, welche einmal aufgezogen 18 Stunden lang fortgeht. Die Bewegung der Maschine wird durch Flügel regulirt, wodurch die zur Absorption der Kohlensäure wirksamste Geschwindigkeit erzielt werden kann.

Die Pipetten C, C′ erhalten so eine vertikale Bewegung, deren Wirkung sich leicht einsehen läfst. Nehmen wir an, die Pipette C′ sey an dem tiefsten Punct ihres Weges angelangt, und folglich die Pipette C an ihrem höchsten Punct. Die Pipette C′ wird alsdann gänzlich durch die Kalilösung angefüllt, während die Pipette C mit Luft erfüllt ist, welche durch die Verbindungsröhre *iklm* frei mit dem Inneren der Glocke communicirt. Tritt

nun die umgekehrte Bewegung ein, so wird die Pipette C auf den tiefsten Punct gebracht, die Pipette C′ auf den höchsten. Das Kali wird von C′ nach C fliefsen und die C füllende kohlensäurefreie Luft in die Glocke zurückdrängen, während ein anderer Theil der Luft aus der Glocke sich in die Pipette C′ begeben und daselbst von Kohlensäure befreit werden wird. Damit das Kali die Kohlensäure leichter absorbire, sind beide Pipetten mit an beiden Enden offenen Röhren angefüllt; die Wände dieser Röhren bleiben mit Kali befeuchtet, wenn dieses aus der Pipette ausfliefst und bieten daher eine grofse, absorbirende Oberfläche dar.

Die Pipette C′ entnimmt die Luft von dem oberen Ende der Glocke, die andere C im Gegentheil durch die Röhre jj′ weiter unten her, so dafs durch das Spiel des Apparates nicht nur die Kohlensäure, in dem Maafse, als sie bei der Respiration sich bildet, entfernt wird, sondern zugleich wird hierdurch eine fortwährende Bewegung hervorgebracht, wodurch die Luft in allen Theilen des Raumes A eine gleichförmigere Zusammensetzung erhält.

3) Der zur fortwährenden Hinzuführung des zur Respiration nöthigen Sauerstoffs dienende Apparat besteht aus drei grofsen Glasgefäfsen N, N′, N″, welche zweifach tubulirte Kugeln darstellen. Die oberen Tubulaturen tragen metallene Fassungen mit zwei kleinen, mit Hähnen r'' und r''' versehenen Tubulaturen, deren eine mit der Glocke A communiciren kann und deren andere zur Einführung des Sauerstoffs dient. Die unteren Tubulaturen sind in zweiarmige Kupferstücke eingekittet. Der eine dieser Arme ist vertikal und mit einem Hahn R′ versehen; er dient dazu, die Flüssigkeit des Ballons ausfliefsen zu lassen, wenn man denselben mit Sauerstoff füllen will. Der zweite Arm R′ ζ ist horizontal; er endigt in einen vertikalen Tubulus, in welchen ein langes Glasrohr $\xi\sigma\zeta$ eingekittet ist. Diese Röhre dient zur Einführung der Flüssigkeit, durch welche das Gas des Ballons ausgetrieben wird.

Die Glasgefäfse N, N′, N″, welche wir künftig Sauerstoffpipetten nennen werden, communiciren nicht direct mit der Glocke A; eine kleine, zur Hälfte mit Kalilauge angefüllte Waschflasche M befindet sich dazwischen. An den durch diese Flüssigkeit gehenden Blasen läfst sich der Gang der Respiration beurtheilen; häufig kann man sich sogar desselben zur Zählung der Pulsschläge bedienen.

Die Sauerstoffpipetten sind vorläufig mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung angefüllt, welche, wovon wir uns versichert haben, nur ein sehr geringes Lösungsvermögen, sowohl für Sauerstoff, als auch für atmosphärische Luft besitzt. Um sie mit Sauerstoff zu füllen, bringt man den Apparat, woraus dieses Gas sich entwickelt, mit der Tubulatur *r‴* der Pipette in Verbindung; in dem Maafse, als das Gas in den Ballon eindringt, läfst man die Chlorcalciumlösung durch den Hahn R′ abfliefsen. Man füllt die Pipette unter einem etwas den der Atmosphäre übersteigenden Druck; man läfst hierauf das Gas sich mit der Temperatur der umgebenden Luft in's Gleichgewicht setzen und bringt die Flüssigkeit in Berührung mit einer an der unteren Tubulatur der Pipette angebrachten Marke ω', nachdem man vorher etwas Gas austreten liefs, um dasselbe von gleicher Elasticität mit der Atmosphäre zu erhalten. Man bemerkt sich die Temperatur des Thermometers T′, dessen Kugel die Wand der Pipette berührt und die Höhe H des Barometers.

Jede Pipette hat eine zweite Marke ω an der oberen Tubulatur; die zwischen beiden Strichen ω und ω' enthaltene Capacität wurde durch mehrere Messungen genau bestimmt.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen chlorsaurem Kali und Braunstein in einer Glasretorte dargestellt; das Gas ging durch zwei Waschflaschen mit concentrirter Kalilauge und hierauf durch zwei lange Uförmige Röhren, worin mit derselben Lösung befeuchteter Bimsstein sich befand. Bevor das Gas in den Pipetten aufgefangen wurde, liefs

man etwa 10 Liter davon entweichen, um die atmosphärische Luft aus dem Apparat zu vertreiben. Aufserdem wurde durch wiederholte sorgfältige Analysen nachgewiesen, dafs der so dargestellte Sauerstoff keine Spur fremder Gase enthielt.

Neben der grofsen Glocke befand sich ein manometrischer Apparat a'b'c'd',, welchen man, mit Hülfe der seitlichen Röhre r'hg, durch den Tubulus i mit der Glocke in Verbindung setzen konnte. Die Hähne r', r'' erlaubten die Verbindung herzustellen oder abzuschliefsen. Mit Hülfe dieses Manometers kann man in jedem Zeitpunct des Versuchs ein bestimmtes Luftvolum aus der Glocke entnehmen, um es der Analyse zu unterwerfen.

Nach dieser summarischen Beschreibung unseres Apparates begreift sich leicht die Art, wie wir verfuhren.

Die drei Pipetten sind vorläufig mit Sauerstoff unter dem atmosphärischen Druck H und bei der Temperatur ϑ gefüllt. Stellt V den Inhalt der einen dieser Pipetten zwischen den Marken ω und ω' in Cubikcentimetern dar, so ist das Gewicht des Sauerstoffs, welches dieselbe während des Versuchs der Glocke zuführte, gleich :

$$V \, . \, 0{,}0014298 \, . \, \frac{1}{1 + 0{,}00367\,\vartheta} \, . \, \frac{H - f}{760} \text{ Grm.},$$

worin f die Spannung des von der Chlorcalciumlösung gelieferten Wasserdampfs ausdrückt. Eine Reihe directer Versuche hat uns gezeigt, dafs innerhalb der Temperaturgrenzen unserer Versuche diese Spannung f gleich 0,47mal der Spannkraft des reinen Wassers von gleicher Temperatur ist.

Man giefst gleichfalls in die Pipetten C, C' die Kalilauge und bestimmt ihr Gewicht genau, indem man die Pipetten selbst wiegt, nachdem man sie losgekittet und vom Apparat getrennt hat. Da man durch vorhergehende Versuche genau die Zusammensetzung dieser Kalilauge kennt, so kann man leicht die Menge der Kohlensäure berechnen, welche die Kalilösung zu Anfang des Versuchs enthält.

Die Bleiröhre $r''\mu$ ist in μ an die Röhre $\mu\mu'$ der Waschflasche M gekittet. Diese Flasche ist vorher mit reinem Sauerstoff gefüllt, aber ihre Röhre $\nu\nu'$ communicirt noch nicht mit der Tubulatur r der Glocke.

Man bringt hierauf das Thier in die Glocke, deren Wände vorher befeuchtet wurden, und wenn man diefs beabsichtigt, zugleich das Wasser und das Futter, welches zur Nahrung dienen soll. Man setzt den unteren Deckel an seine Stelle, ohne mit ihm hermetisch zu schliefsen. Durch eine kräftige, mit der Tubulatur r verbundene Luftpumpe bringt man in der Glocke einen starken Luftzug hervor, damit die innere Luft durch die Respiration vor Beginn des Versuchs nicht verdorben werde. Während dieser Zeit erhöht man die Temperatur des Wassers in dem Cylinder um einige Grade über die Temperatur der umgebenden Luft, damit es leichter sey, sie während des Versuchs fast constant zu erhalten, indem die durch das Thier entwickelte Wärme den Verlust nach Aufsen aufhebt. Man kann aufserdem, wenn man es für dienlich hält, diese Temperatur vollkommen constant erhalten.

Wenn alle diese Vorrichtungen getroffen sind, so zieht man die Schrauben des unteren Deckels an, um die Glocke hermetisch zu verschliefsen, läfst den Hahn r, nachdem die Luftpumpe weggenommen wurde, einige Minuten lang offen und schliefst ihn hierauf, nachdem man den Barometerstand und die Temperatur des Wassers im Cylinder, welches fortwährend in Bewegung erhalten wurde, sich bemerkt hat, endlich setzt man den Kaliapparat in Bewegung, kittet die Röhre $r''\mu$ der einen der Pipetten an die Röhre $\mu\mu'$ der Waschflasche und öffnet von Neuem den Hahn r der Glocke.

Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dafs die Respiration des Thieres einzig und allein in einer Absorption von Sauerstoff und einer Entwickelung von Kohlensäure bestehe, so ist es klar, dafs in dem Maafse, als der Sauerstoff der Glocke durch

das Thier absorbirt, sowie die gebildete Kohlensäure von dem Kali der Pipetten weggenommen wird, die Spannung des inneren Gases abnehmen wird, und wenn die Glocke frei mit der, mit Sauerstoff gefüllten Pipitte N communicirt, so wird das absorbirte Gas, sogleich durch eine äquivalente Menge Sauerstoffgas ersetzt werden, vorausgesetzt, dafs man durch die Röhre $\xi\,\zeta$ in diese Pipette die Menge von Chlorcalcium constant giefst, welche die Elasticität des inneren Gases, gleich derjenigen der Atmosphäre erhält.

Dieses allmählige Zufügen von Chlorcalcium geschieht sogleich und ohne dafs man sich darum zu bekümmern braucht, mittelst folgender Vorrichtung. Man kittet auf die Röhre $\xi\zeta$ der Sauerstoffpipette eine Bleiröhre $y\,\xi$, welche mit dem oberen Behälter P Q P′ Q′ in Verbindung steht, worin eine concentrirte Chlorcalciumlösung sich befindet; das Niveau x x′ dieser Lösung wird mittelst der Kolben O, O′, O″, welche dieselbe Lösung enthalten, auf eine aus der Figur leicht zu ersehende Weise sehr nahezu constant erhalten.

In dem Maafse als das Gas in der Sauerstoffpipette abnimmt, sinkt die Flüssigkeitssäule in der Röhre $\xi\,\zeta$; die Elasticität der Luft in dieser Röhre nimmt ab und die Chlorcalciumlösung fliefst folglich aus dem Behälter P Q P′ Q′ in die Pipette N. Indessen bleibt die Elasticität des Gases in der Glocke, während der ganzen Zeit der Sauerstoffzufuhr, nicht constant; sie nimmt in dem Maafse ab, als die Pipette sich anfüllt, wenn die Chlorcalciumlösung in dem Momente, in welchem die Bleiröhre $y\,\xi$ in die Tubulatur ξ eingekittet wurde, in der Pipette und dem seitlichen Rohr im Niveau stand. Indessen war ein absolutes Gleichbleiben des Drucks bei unseren Versuchen nicht nothwendig, weil wir die Schwankungen im Barometer nicht hindern konnten; indem wir ferner die Bleiröhre in die Tubulatur ξ nicht eher einkitteten bis in der Pipette ein bestimmter Niveauunterschied stattfand, der durch vorläufiges

Probiren ein- für allemal festgesetzt war, so gelang es uns leicht, die Schwankungen in der Elasticität in enge Grenzen einzuschliefsen. Wir unterhielten aufserdem absichtlich einen Ueberschufs von etwa 1 Centimeter Druck, um die kleine Menge von Kohlensäure, welche trotz der Bewegung des Condensators stets in der Glocke blieb, zu compensiren.

Wenn die Pipette N sich bis zur Marke ω mit Chlorcalciumlösung angefüllt hat, schliefst man den Hahn r'', sowie den Hahn r der Glocke; man kittet die Bleiröhre r'' μ in μ los und bringt die entsprechende Röhre einer anderen Pipette an deren Stelle. Das Niveau der Chlorcalciumlösung in der seitlichen Röhre ξ ζ wird auf eine passende Höhe gebracht, so dafs die Spannung in der Glocke, während die neue Pipette Sauerstoff liefert, sich nicht merklich ändert; man kittet die Bleiröhre y ξ in die Tubulatur ζ dieser Pipette; endlich öffnet man die Hähne r'' und r.

Man beendigt nie einen Versuch, bevor die letzte Pipette ihren sämmtlichen Sauerstoff abgegeben hat, aber man beginnt die Vorbereitungen eine Stunde zuvor. Zu diesem Zwecke bringt man zuerst die Temperatur des Wassers in dem Cylinder genau auf die Anfangstemperatur und bewegt es häufig. Wenn nur noch 300 bis 400 Cubikcentimeter Sauerstoff in der Pipette sind, kittet man die Röhre in ξ los, läfst die Lösung zufliefsen bis dieselbe die Marke ω berührt und schliefst hierauf den Hahn r''.

Die Spannung in der Glocke übersteigt hierbei gewöhnlich den äufseren Druck um zwei bis drei Centimeter und während der diesem Ueberschufs entsprechende Sauerstoff verzehrt wird, hat man Zeit genug sich bereit zu machen, um den Versuch auf geeignete Weise zu beendigen. Man wartet hierzu den Moment ab, in welchem die Spannung im Inneren der Glocke genau derjenigen gleich ist, welche die äufsere Luft bei dem Beginne des Versuchs besafs. Da der Barometerstand gewöhn-

lich sich geändert hat, so mufs man dem inneren Gas einen der Differenz der Barometerstände entsprechenden Unterschied in der Spannung lassen. Diese Bedingung läfst sich indessen nicht immer leicht einhalten, besonders bei kräftiger Respiration des Thieres. Man bemerkte sich alsdann den inneren Druck und liefs in die Berechnung des Versuchs den Unterschied zwischen der Spannung zu Anfang und zu Ende eintreten.

Andererseits hat man den manometrischen Apparat *a′ b′ c′ d′* an die Röhre *r′ h g* der Glocke angepafst, und wann in dieser noch ein kleiner Ueberschufs an Druck vorhanden ist, läfst man aus dem Manometer Quecksilber ausfliefsen, um die Röhre *a′ b′* mit Gas zu füllen; man giebt dieses Gas wieder in die Glocke zurück und wiederholt diese Operation eine gewisse Anzahl mal, bis das innere Gas den normalen Druck erlangt hat : nun nimmt man das Gas definitiv; man schliefst den Hahn *r″* und hält die Bewegung der Pipetten ein.

Das zur Analyse bestimmte Gas darf wegen der Lage der seitlich einmündenden Röhre *h g* nicht in jedem beliebigen Zeitpuncte genommen werden; es mufs diefs während der aufsteigenden Bewegung der Pipette C geschehen, welche alsdann das Gas der Glocke aufsaugt. Sammelte man es während des Niedergangs dieser Pipette, so würde in den Manometer das seiner Kohlensäure beraubte Gas gelangen, welches nicht die Zusammensetzung des die Glocke füllenden Gases besitzt.

Man machte die Pipetten los und wog sie; die Gewichtszunahme, welche sie zeigten, drückt zugleich die absorbirte Kohlensäure und das von der concentrirten Kalilösung aufgenommene, hygrometrische Wasser aus. Durch directe Analyse bestimmte man genau die Menge der in dieser Kalilauge enthaltenen Kohlensäure, und indem man hiervon die vor Anfang des Versuchs in derselben Kalilauge enthaltene Kohlensäuremenge abzog, fand man das Gewicht der absorbirten Kohlensäure. Dieses Gewicht, wozu noch die kleine Menge von

Kohlensäure kam, welche in der Glocke bei Beendigung des Versuchs zurückblieb, und die durch die Analyse des in dem Manometer gesammelten Gases bestimmt wurde, gab die ganze Menge der bei der Perspiration gebildeten Kohlensäure.

Wenn bei der Perspiration nur Sauerstoff absorbirt und nur Kohlensäure entwickelt wird, so ist es klar, dafs die Luft in der Glocke zu Ende des Versuchs noch die normale Zusammensetzung der Atmosphäre besitzen mufs. Findet im Gegentheil eine Entwickelung von Stickstoff statt, so mufs in dieser Luft eine geringere Menge von Sauerstoff gefunden werden. Es läfst sich hiernach diese Frage leicht durch die Analyse der zu Ende des Versuchs gesammelten Luft entscheiden; man kann ebenso erkennen, ob sich noch andere Gase aufser Kohlensäure nnd Stickstoff entwickelt haben.

Die Thiere verweilten in der Glocke, bis sie 65—150 Liter Sauerstoff verzehrt hatten. Die Hunde verbrauchten diese Menge in zwölf oder zwanzig Stunden; Kaninchen, Hühner, Enten und andere Thiere blieben zwei, drei oder vier Tage darin. Im Falle das Thier nicht länger als 15 Stunden in dem Apparat bleiben sollte, gab man ihm kein Futter in die Glocke; man fütterte es reichlich, kurz bevor es dem Versuch unterworfen wurde. Sollte es aber längere Zeit darin bleiben, so gab man ihm seine gewöhnliche Futtermenge mit. Durch directe Versuche versicherte man sich ferner, dafs die Luft durch den Aufenthalt der Nahrungsmittel und von den Excrementen des Thieres nicht verändert wird.

Die Thiere, mit welchen wir unsere Versuche anstellten, schienen selbst nach einem Aufenthalt von drei oder vier Tagen keine Beschwerde zu empfinden, sie verzehrten ihre Futtermenge, wie sie es unter normalen Umständen gethan haben würden. Diese Thatsache zeigt schon allein, dafs bei der Perspiration keine so beträchtliche Stickstoffentwickelung stattfinden kann, wie es einige Physiker angegeben haben; denn

in diesem Falle würde die Glocke schon nach sehr kurzer Zeit nur Stickstoff enthalten, und die Thiere würden bald ersticken.

Der Urin der Thiere sammelte sich in dem zwischen der kleinen Platte *m n* (Fig. 2) und dem Deckel *e f* enthaltenen Raum.

Das Thier wurde beim Austritt aus der Glocke von Neuem gewogen; man wog ferner das rückbleibende Futter und Wasser, um die davon verzehrte Menge zu erfahren.

Sehen wir nun, wie man mit diesen Angaben die durch die Perspiration hervorgebrachten Wirkungen berechnen kann.

Das ursprüngliche Luftvolum ist gleich dem in der Glocke, den Kalipipetten und Verbindungsröhren enthaltenen, weniger dem von dem Thiere und dem eingeführten Futter verdrängten Volum. Die Bestimmung dieses letzteren Volums bot natürlich einige Unsicherheit dar. Wir haben angenommen, dafs das von dem Thier verdrängte Volum dem Volum des Wassers von demselben Gewichte gleich sey. Diese Annahme kann sich von der Wahrheit nicht weit entfernen; es scheint uns, dafs sie derselben näher kommt, als wenn man das Volum des von dem getödteten Thier verdrängten Wassers bestimmt hätte, welches letztere stets bemerklich kleiner ist, weil sich die mit Luft gefüllten Höhlungen alsdann zusammenziehen. Es scheint uns ferner nothwendig, die in dem Innern des Thieres enthaltene Luft, und welche annähernd bei Beginn und zu Ende des Versuchs dieselbe Zusammensetzung und das nämliche Volum besitzen mufs, als zu dem Volum des Thiers gehörig zu rechnen; in unseren Versuchen findet nämlich, wie man bald sehen wird, die Perspiration in einer Atmosphäre statt, welche ihre Zusammensetzung nur sehr wenig verändert.

Dieselbe Annahme haben wir bei den Nahrungsmitteln gelten lassen, im Falle ihr spec. Gewicht sich nicht mit Genauigkeit bestimmen liefs.

Man kann sich ferner leicht davon überzeugen, dafs der

kleine Fehler, welchen man bei der Schätzung des Volums des Thiers und der Nahrungsmittel begehen kann, nur auf die Menge des verzehrten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure Einflufs ausübt; und dieser Einflufs ist bei dem, in Folge der langen Dauer des Versuchs, beträchtlichen Gewicht dieser Gase nicht merklich. Der einzige Fehler, welcher auf den Stickstoff sich werfen kann, rührt daher, dafs wir das Volum des Thieres und der Nahrungsmittel zu Ende des Versuchs dem anfänglichen Volum gleichsetzen. Dieser Fehler kann nur höchst unbedeutend seyn, denn der gröfste Theil des verzehrten Futters findet sich mit merklich demselben Volum in den Excrementen und den Organen des Thiers und es ist nur der, in der ausgehauchten Kohlensäure verschwundene Theil, welcher ihr Volum verringert. In allen Fällen nimmt dieser letztere Theil einen kleineren Raum ein, als das Wasser, dessen Gewicht gleich dem der Kohlensäure, und man kann leicht einsehen, dafs bei dem grofsen Luftvolum, womit wir operirten, der Fehler bezüglich der ausgeathmeten Stickstoffmenge als sehr klein betrachtet werden kann.

Es sey V das Volum der zu Anfang des Versuchs in der Glocke befindlichen Luft in Litern ausgedrückt, H ihre Spannung, t ihre Temperatur, f die Tension des Wasserdampfs in dem damit bei dieser Temperatur gesättigten Raum; das Gewicht des in ihm enthaltenen Sauerstoffs ist in Grammen:

$$p_0 = 0{,}2095 \;.\; 1{,}4298 \,.\, V \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367 \,.\, t} \,.\, \frac{H - f}{760}$$

das Gewicht des Stickstoffs in Grammen:

$$p_0' = 0{,}7905 \;.\; 1{,}2562 \,.\, V \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367 \,.\, t} \,.\, \frac{H - f}{760}$$

Zu Ende des Versuchs bleiben V, H, t und f dieselben; nehmen wir an, die Analyse des in der Röhre *a' b'* gesammelten Gases habe ergeben, dafs das Gas enthält, in Volumen ausgedrückt: $\frac{1}{c}$ Kohlensäure, $\frac{1}{b}$ Sauerstoff, $\frac{1}{a}$ Stickstoff. Wir

vernachlässigen für den Augenblick die kleine Menge der fremden Gase, welche sich darin finden kann; für das Gewicht der Kohlensäure in der Glocke ergiebt sich hieraus in Grammen:

$$p'' = \frac{1}{c} \cdot 1{,}9774 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760},$$

für das Gewicht des Sauerstoffs in Grammen:

$$p_1 = \frac{1}{b} \cdot 1{,}4298 \cdot V \frac{1}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760},$$

für das Gewicht des Stickstoffs:

$$p'_1 = \frac{1}{a} 1{,}2562 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{760};$$

$p_1 - p_0$ drückt demnach das Gewicht des Sauerstoffs aus, welches zu Ende des Versuchs die Glocke mehr oder weniger enthält, als zu Anfang; fügt man dasselbe zu dem Gewicht P des von den Pipetten N, N', N'' gelieferten Sauerstoffs, so erhält man das ganze Gewicht des bei der Perspiration verzehrten Sauerstoffs.

Fügt man das Gewicht p'' zu dem Gewichte Q der in den Kalipipetten absorbirten Kohlensäure, so erhält man das ganze Gewicht der erzeugten Kohlensäure.

Endlich drückt $(p_1 - p'_0)$ das Gewicht des ausgeathmeten oder absorbirten Stickstoffs aus.

Um die Respiration der kleinen Thiere, wie die von Fröschen oder Insecten zu untersuchen, haben wir einen kleinen, auf dasselbe Princip wie der grofse, gegründeten Apparat construirt, welchen Figur 2 auf Tafel II. darstellt.

Der Raum, in welchem das Thier sich befindet, ist eine je nach der Gröfse des Thieres, mehr oder weniger grofse Glasröhre AA'. An den zwei Enden der Röhre sind zwei messingene Fassungen A, A' eingekittet, die mit den Tubulaturen *kn* und *k' n'* versehen sind. An dem seitlichen Theil dieser Tubulaturen sind die Bleiröhren *npq*, *n' p' q'* angelöthet, welche mit dem zur Ansammlung der Kohlensäure bestimmten Apparat

xyz communiciren. Auf die vertikalen Theile dieser Tubulaturen sind andere Bleiröhren gelöthet, deren eine *ml* mit dem manometrischen Apparat B, welcher den zur Respiration nöthigen Sauerstoff liefert, communicirt und deren andere *l' m'* mit einem zweiten Manometer C in Verbindung steht, mittelst dessen man die Spannung der inneren Luft mifst. Dieses letztere Manometer dient zugleich, bei Beendigung des Versuchs, zur Ansammlung der zur Analyse nöthigen verdorbenen Luft. Die Manometer B und C können mit Hülfe der mit Hähnen versehenen Verbindungsstücke *m*, *m'* leicht an den Apparat angepafst oder davon getrennt werden.

Der zur Absorption der Kohlensäure bestimmte Apparat *xyz* wird aus zwei Kugeln *y*, *z*, gebildet, die unten durch eine Röhre verbunden sind; oben endigen sie in gekrümmte Röhren *yx*, *zx*, welche man mittelst biegsamer Kautschukröhren mit den Bleiröhren *pq*, *p' q'* in Verbindung setzen kann. Man bringt in den Apparat soviel Kalilauge, dafs sie eine der Kugeln ganz füllt. Die Menge der in der Lauge enthaltenen Kohlensäure wurde genau durch vorhergehende Versuche bestimmt. Die Biegsamkeit der Kautschukverbindung erlaubt, den Apparat um die kleinen Arme xq, *x' q'*, welche eine gerade Linie bilden und die Schwingungsachse darstellen, schwanken zu lassen. Wenn die Kugel *y* an dem tiefsten Punct ihres Weges angelangt ist, so hat sie sich vollständig mit Kalilauge erfüllt, während die Kugel *z* nur Luft enthält, die ihrer Kohlensäure beraubt wird. Bringt man dagegen die Kugel *y* auf den höchsten Punct ihres Laufes, so geht die früher in ihr enthaltene Kalilauge in die Kugel z und drängt die gereinigte Luft in den Raum AA', wobei die Kugel *y* sich mit der verdorbenen Luft füllt. Um dem Apparat die schwingende Bewegung leicht zu ertheilen, befestigt man an die untere, beide Kugeln verbindende Röhre zwei kleine Schnüre, unmittelbar unterhalb der Kugeln; die eine Schnur geht über eine Rolle *t* und trägt ein Gegengewicht R,

welches für sich allein die Kugel *z* auf den höchsten Punct ihres Weges bringt; die andere Schnur geht über die Rollen *ss'* an das Ende der kleinen Bläuelstange, die an der Drehungsachse der kleinen Maschine befestigt ist, durch welche die Kalipipetten des gröfseren Apparates Tafel I bewegt werden. Der Apparat *xyz* taucht in ein Bad V, dem man eine constante Temperatur mittheilen kann.

Der manometrische Apparat B besteht aus einer Pipette *fg* von etwa 150 Cubikcentimeter Inhalt und einer geraden offenen Röhre *ih*. Man hat den Rauminhalt derselben bis zum Merkzeichen *α* genau bestimmt. Man füllt diese Pipette durch den Tubulus *fm* mit Sauerstoff und bringt das Niveau des Quecksilbers auf *α*, indem man in die Röhre *ih* Quecksilber giefst; man mifst genau die Spannung dieses Gases und bemerkt seine Temperatur. Aus diesen Bestimmungen berechnet man das Gewicht des Sauerstoffs. Man hat genau das Gewicht des Wassers, welches die Röhre AA' und deren sämmtliche Anhängsel füllt, bestimmt; man kennt demnach deren Inhalt, wovon man das Volum des Thieres abziehen mufs, um das anfängliche Volum der darin enthaltenen Luft zu kennen.

Nachdem eine Fassung A losgekittet ist, bringt man das Thier in die Röhre AA', befestigt die Fassung A wieder daran, welche in die Glasröhre AA' nur mit Widerstand sich einführen läfst, damit der Rauminhalt des Apparates immer derselbe sey. Man befestigt die Röhre AA' in einem mit Wasser angefüllten Kasten V, welches man während des Versuchs bei constanter Temperatur erhält und bevor man die übrigen Theile des Apparates damit in Verbindung bringt, läfst man mittelst einer, mit den Bleiröhren *pq*, *p' q'* in Verbindung gesetzten, Luftpumpe einen raschen Strom von atmosphärischer Luft durchstreichen, wobei die eine Röhre offen bleibt. Ist nun die Röhre AA' mit reiner Luft angefüllt, so pafst man das Manometer C an, worin das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, bis an den

Strich β steht. Mit Hülfe der Kautschuckröhren befestigt man den Apparat *xyz* an die Röhren *qp*, *q' p'* und setzt den Apparat in Bewegung.

In dem Maafse, als die durch die Perspiration erzeugte Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt wird, vermindert sich die Spannung in dem Apparate. Man führt dieselbe auf die anfängliche zurück, indem man aus der Pipette B eine kleine Menge Sauerstoffgas eintreten läfst. In den mit diesem kleinen Apparate angestellten Versuchen trat der Sauerstoff nicht continuirlich und durch das Spiel des Apparates selbst zu; der Experimentator lieferte ihn in dem Maafse, als die Spannung abnahm und es gelang hierdurch leicht, die Spannung bis auf einige Millimeter constant zu erhalten.

Wenn die erste Pipette mit Sauerstoff verzehrt worden war, wandte man häufig eine zweite und manchmal noch eine dritte an und man beendigte immer den Versuch, wenn die letzte Pipette ihr sämmtliches Gas abgegeben hatte. Eine Stunde vor Beendigung des Versuchs brachte man die Temperatur der beiden Gefäfse V und U genau auf die Temperatur, die sie zu Anfang des Versuchs besessen hatten; man liefs in die Röhre AA' die kleine Menge Sauerstoff, welche die Pipette noch enthielt, treten, um einen Ueberschufs an Spannung zu erhalten, welcher die zur Vorbereitung der letzten Beobachtungen nöthige Zeit gestattete. Man liefs das Quecksilber des Manometers C mehrmals ausfliefsen, um die Röhre *ab* mit Luft zu füllen, welche man wieder in den Raum AA' zurückführte, indem man das ausgegossene Quecksilber in die Röhre *cd* gofs. Wenn endlich die Elasticität der inneren Luft merklich gleich war der anfänglichen, nahm man definitiv das zur Analyse nöthige Gas, wobei man den Moment abwartete, in welchem die Kugel *z* in aufsteigender Bewegung sich befand; man liefs den Apparat *xyz* stille stehen, indem man die Schnur *ss' n*, welche an der Maschine befestigt war,, ablöste; endlich nahm man das Thier heraus.

Das Kali des Apparats *xyz* wurde analysirt und hierdurch das Gewicht der absorbirten Kohlensäure gefunden; ferner wurde das in dem Manometer C aufgefangene Gas der Analyse unterworfen und man hatte somit alle zur Berechnung der Wirkung der Perspiration nöthigen Elemente.

In demselben Apparat haben wir auch die Perspiration einiger kleinen Vögel untersucht; wir ersetzten dabei die Pipette B durch eine andere von 1 Liter Rauminhalt, in welcher wir das Gas durch eine concentrirte Chlorcalciumlösung verdrängten.

Bestimmung der durch die Kalilauge absorbirten Kohlensäure.

Zu dieser Bestimmung diente der Tafel II, Fig. 1 abgebildete Apparat. Die in den Pipetten C, C′ (Tafel I) enthaltene Kalilauge war zu Ende des Versuchs genau gewogen worden; man füllte mit derselben eine Pipette B (Tafel II, Fig. 1), welche mit einem Hahn *r* versehen war, bis zu der Marke *α* an. Man bestimmte das Gewicht dieser Kalilauge genau und brachte das untere Ende der Pipette in den Pfropfen des Ballons A, welche eine zur Sättigung des Kali's hinreichende Menge von verdünnter Schwefelsäure enthielt. Der Ballon A stand mit einer weiten Röhre D, welche etwas concentrirte Schwefelsäure enthielt, in Verbindung und hierauf mit:

1) einer mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllten Röhre E,

2) mit einem Kugelapparat F, welcher concentrirte Kalilauge enthielt,

3) mit einer Röhre G, worin durch concentrirte Kalilauge getränkter Bimsstein sich befand,

4) mit einer Röhre H, welche schwefelsäurehaltigen Bimsstein enthielt,

5) mit einem Rohr J, welches gleichfalls mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt,

6) mit einem Aspirator V, welcher mit einem Hahn *s* versehen war, durch welchen er mit der äufseren Luft communiciren konnte; die Röhre J bleibt stets an der Flasche befestigt; sie soll den Zutritt von feuchter Luft in die Röhre H verhindern.

An die Pipette B befestigt man endlich eine Röhre C durch Kautschuk, welche Kalilauge von Bimsstein aufgesogen enthält und wodurch die zu Ende des Versuchs durch den Apparat gehende Luft ihrer Kohlensäure beraubt wird.

Wenn der Apparat vorgerichtet ist, öffnet man den Hahn *s* des Aspirators und dreht vorsichtig den Hahn der Pipette, um die Kalilauge allmählig in die saure Flüssigkeit des Ballons A gelangen zu lassen. Um die Vermischung beider Flüssigkeiten rasch zu bewerkstelligen, erhitzt man den Ballon A mit einer Spirituslampe; die Mischung geht aufserdem leicht von Statten, weil man absichtlich in den Ballon eine saure Lösung von geringerer Dichtigkeit brachte, als die der Kalilauge ist. Man regulirt die Kohlensäureentwickelung, indem man entweder den Hahn *r* der Pipette mehr oder weniger öffnet, oder mit Hülfe des Aspirators.

Wenn die Pipette B ganz ausgeleert ist, macht man das Kautschuk ab und läfst an den Wänden der Pipette Wasser hinunter laufen, um sie zu waschen. Man befestigt hierauf wieder die Röhre und bringt das Wasser in dem Ballon zum Kochen, um den Rest der Kohlensäure zu verjagen. Endlich bewirkt man mittelst des Aspirators einen Luftstrom durch den Apparat, um die letzten Spuren Kohlensäure in die zu ihrer Absorption bestimmten Röhren zu bringen. Die Gewichtszunahme der Röhren C, D und E giebt die Menge der Kohlensäure. Man wiegt diese drei Röhren gleichzeitig und wendet hierbei als Gegengewicht drei ähnliche Röhren an, welche in gleicher Weise hergerichtet sind und nahezu dieselbe Luftmenge verdrängen.

Durch einen mit einem bestimmten Gewicht von reinem kohlensaurem Natron angestellten Versuch überzeugte man sich von der vollkommenen Genauigkeit dieser Analysirmethode.

Die zu Anfang in die Pipetten C, C′ gebrachte Kalilauge wurde nach derselben Methode analysirt.

Ein Apparat von kleineren Dimensionen diente zur Analyse des Kali's in den mit kleineren Thieren angestellten Versuchen; in diesem Falle nahm man jedoch die ganze, in dem Apparate *xyz* Fig. 2 enthaltene, Kalilauge.

(Fortsetzung folgt.)

Notiz über das Cholestrophan;

von Professor *Rochleder.*

Das Cholestrophan entwickelt, mit Kali gekocht, wie schon Stenhouse beobachtet hat, einen ammoniakalischen Geruch, es entsteht kohlensaures Kali und mit dem Kali bleibt eine Säure in Verbindung, die nach Sättigen der Lösung mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd, als schweres weifses Pulver gefällt wird. Dieses Silbersalz hat alle Eigenschaften des oxalsauren Silberoxyds. Es verpufft beim Erhitzen. Zu Erlangung vollkommener Gewifsheit wurde das Silbersalz analysirt. Die Resultate geben genau die Zusammensetzung des oxalsauren Silberoxyds. Das Cholestrophan liefert aufser Oxalsäure *Kohlensäure* und es entwickeln sich *ammoniakalische Dämpfe*, genau wie eine Harnstoffverbindung. Dieses Verhalten und die Bildung der Oxalsäure, mit der Zusammensetzung des Cholestrophans und seiner Entstehungsweise durch Oxydation der Amalinsäure zusammen, zeigen, dafs es zu betrachten ist als gepaarte Parabansäure.

Cholestrophan $= C_{10} H_6 N_2 O_6 = C_4 H_4 + \underbrace{C_6 N_2 O_4}_{\text{Parabansäure.}} + 2 HO$

oder $C_6 N_2 \left.\begin{matrix} H \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_6$.

Die Amalinsäure $= C_{12} H_7 N_2 O_8 = C_4 H_4 + \underbrace{C_8 H_3 N_2 O_8}_{\text{Alloxantin wasserfrei.}}$

oder $= C_8 \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N_2 O_8$.

Das Alloxantin wäre demnach $= C_8 H_3 N_2 O_8 + 2 HO$.

Das Alloxan wäre dann $= C_8 H_3 N_2 O_9 + HO$.

Das Caffeïn $C_{16} H_{10} N_4 O_4 = C_2 N + C_2 H_5 N + [C_4 H_4 + C_8 H N_2 O_4]$.

Es enthält also eine Gruppe $C_4 H_4 + C_8 H N_2 O_4$, d. h. Uryl, was in der Harnsäure verbunden ist mit Harnstoff, hier vereinigt mit einem Aeq. Wasserstoff, oder, was dasselbe ist, urylige Säure, $C_8 H N_2 O_4 = C_8 N_2 O_3 + HO$, während Urylsäure $= C_8 N_2 O_4$ ist.

Das murexidähnliche Product, das sich bildet, wenn Ammoniak auf die Amalinsäure einwirkt, mufs dem Murexid analog, d. h. eine gepaarte Murexidverbindung seyn. Das Alloxantin der Amalinsäure mufs Murexid geben, welches mit $C_4 H_4$ gepaart ist. Das Murexid entsteht aus 3 Aeq. von Alloxan und Alloxantin $= C_{24} H_{12} N_{10} O_{16}$. Wenn die 3 Aeq. Alloxantin (wasserfreies) der Amalinsäure sich in $C_{24} H_{12} N_{10} O_{16}$ verwandeln, so mufs $3 . C_4 H_4$ damit gepaart bleiben.

Die Analysen, die ich angestellt habe, stimmen damit überein, sie werden ausführlich mitgetheilt werden, wenn noch einige andere Producte untersucht seyn werden.

So ist es z. B. wahrscheinlich, dafs das Cholestrophan beim Kochen mit Kali nicht Ammoniak, soudern Ammoniak $+ C_4 H_4 = C_4 H_7 N$, d. i. Aethylamin von Wurtz entwickelt.

Diese Reihe von Producten zeigt einen interessanten Zu-

sammenhang mit den Producten, die Liebig und Wöhler bei der Untersuchung der Harnsäure erhielten.

Ueber das Fibrin der Muskelfaser;

von *Justus Liebig.*

Wenn sehr feingehacktes Fleisch durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Pressen von allen darin löslichen Theilen befreit ist, so bleibt ein weiſser geschmackloser Rückstand, welcher aus eigentlicher Muskelfaser, Nerven- und Bindegewebe besteht. Gewöhnlich hält man die Muskelfaser für identisch mit dem Blutfibrin, aber dieſs ist ein Irrthum, welcher lediglich vielleicht der Aehnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften seine Entstehung verdankt.

Wenn man Blutfibrin mit Wasser übergieſst, welches $\frac{1}{10}$ pC. Salzsäure enthält, so quillt es in kurzer Zeit zu einer gallertartigen Masse auf; setzt man stärkere Säure zu, so schrumpft die Gallerte beinahe auf ihr früheres Volum zusammen und quillt in reinem Wasser wie ein Schwamm wieder auf. Dieser Versuch läſst sich vielmal wiederholen, ohne daſs sich eine bemerkenswerthe Menge Blutfibrin in der Flüssigkeit auflöst.

Ganz anders verhält sich das Fibrin der Fleischfaser. In Wasser von dem bemerkten Säuregehalt gebracht, löst sich der gröſste Theil sogleich und vollkommen zu einer durch Fetttheile schwach getrübten Flüssigkeit auf, die sich, ihrer dicklichen Beschaffenheit wegen, schwierig aber vollkommen durch Filtriren von den ungelösten Theilen trennen läſst. Diese Auflösung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Die Lösung gerinnt bei der Neutralisation zu einem dicken, weiſsen, gallertartigen

Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst; Kochsalz und andere Salzlösungen bewirken darin ein Gerinsel, was sich auf Zusatz von vielem Wasser löst.

Der durch Neutralisation der salzsauren Lösung des Fleischfibrins erhaltene Niederschlag löst sich in Kalkwasser auf, diese Lösung giebt beim Sieden eine Gerinnung wie eine verdünnte Eiweifslösung. Wird der Niederschlag vorher mit Wasser gekocht, so ist er unlöslich in Kalkwasser. Das Bemerkenswertheste ist, dafs dieser in salzsaurem Wasser so leicht lösliche Bestandtheil des Muskelfleisches in verschiedenen Thierarten in sehr ungleicher Menge vorhanden ist, so. z. B. löst sich die Fleischfaser vom Huhn und Ochsen beinahe ganz auf; vom Hammelfleisch bleibt mehr, vom Kalbfleisch weit über die Hälfte zurück. Dieser unlösliche Rückstand ist elastisch und weifs, aber gallertartiger und weicher wie in schwachsaurem Wasser aufgequollenes Blutfibrin.

Die Zusammensetzung des Fleischfibrins weicht von der des Blutfibrins namentlich im Stickstoffgehalte ab, sie nähert sich der des Albumins. Die folgenden Analysen sind von Hrn. Dr. Strecker ausgeführt :

Fibrin aus Hühnerfleisch in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, bei 120° getrocknet :

I. 0,6680 Grm. Substanz hinterliefsen 0,0094 Grm. Asche = 1,4 pC.
II. 0,3180 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6350 Grm. Kohlensäure und 0,2085 Wasser.
III. 0,2348 Grm. Substanz gaben 0,593 Grm. Platinsalmiak.
IV. 0,440 Grm. gaben 0,0390 Grm. schwefelsauren Baryt.

Fibrin aus Ochsenfleisch :

V. 0,3951 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7775 Grm. Kohlensäure und 0,2595 Grm. Wasser.

Fibrin aus Hammelfleisch :

VI. 0,896 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm. schwefelsauren Baryt.
VII. 0,641 Grm. Substanz gaben 0,052 Grm. schwefelsauren Baryt.
VIII. 0,2507 Grm. Substanz gaben 0,2870 Grm. Platin.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	"	54,46	"	"	53,67	"	"	"
Wasserstoff	"	7,28	"	"	7,27	"	"	"
Stickstoff	"	"	15,84	"	"	"	"	16,26
Schwefel	"	"	"	1,21	"	1,02	1,11	"
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	"	"
Asche	1,4	"	"	"	"	"	"	"

Das Blutfibrin macht nur einen Bruchtheil von einem Procente des Blutes aus, es enthält nach den zuverlässigsten Analysen mehr Stickstoff als das Muskelfibrin, was die Vorstellung, dafs es zur Bildung des letzteren dienen könnte, sehr ungewifs und schwankend macht. Ein bedeutungsvoller Bestandtheil des Blutfibrins ist sein nie fehlender Eisengehalt. Es ist mir auf keine Weise gelungen ein eisenfreies Blutfibrin darzustellen. Aus der Farbe der Asche, die es nach dem Verbrennen hinterläfst, hat man, da sie zuweilen ganz weifs ist, auf Abwesenheit des Eisens geschlossen, aber auch diese weifse Asche enthält einen beträchtlichen Eisengehalt.

Wenn man wohlausgewaschenes Blutfibrin in einem verschliefsbaren Gefäfs mit Wasser übergiefst, so dafs es davon ganz bedeckt ist und verschlossen an einem warmem Orte sich selbst überläfst, so tritt sehr bald Fäulnifs ein.

Nach und nach verliert es unter Färbung seinen Zusammenhang und löst sich nach etwa drei Wochen beinahe ganz auf zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit, in welcher einige schwarze Flocken schwimmen, deren Farbe von Schwefeleisen herrührt; die letzteren können durch Filtration von der Flüssigkeit leicht getrennt werden. Die Auflösung, welche man in dieser Weise erhält, läfst sich von einer Albuminlösung nicht unterscheiden, sie gerinnt beim Erhitzen zu einer gallertartigen Masse, welche alle Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Albumins besitzt, wie die folgenden Analysen, welche Herr Dr. Strecker auf meine Veranlassung gemacht hat, darthun:

Albumin aus faulem Fibrin bei 130° getrocknet :

I. 0,3662 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,7245 Grm. Kohlensäure und 0,2305 Grm. Wasser.

II. 0,2193 Grm. gaben 0,2405 Grm. Platin.

III. 0,9020 Grm. gaben 0,1050 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,6145 Grm. gaben 0,0655 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,5350 Grm. hinterliefsen 0,0015 Grm. Asche.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	53,9	"	"	"	"
Wasserstoff	6,99	"	"	"	"
Stickstoff	"	15,58	"	"	"
Schwefel	"	"	1,59	1,45	"
Sauerstoff	"	"	"	"	"
Asche	"	"	"	"	0,28.

Dieses Albumin ist wohl eins der sonderbarsten Fäulnifsproducte. Während des Umwandlungsprocesses entsteht ein im hohen Grade stinkendes flüchtiges Product neben sehr wenig freiem Wasserstoffgas. In der von dem geronnenen Albumin abfiltrirten Flüssigkeit ist eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Substanz enthalten, welche bis jetzt nicht näher untersucht ist.

Ausgegeben den 15. December 1849.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIII. Bandes zweites Heft.

Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen;

von *V. Regnault* und *J. Reiset.*

(Fortsetzung von Seite 123 des Januarheftes.)

Analyse der Gase.

Unsere Untersuchungen der Perspiration der Thiere erforderten eine grofse Anzahl von Gasanalysen; es war nicht nur eine grofse Genauigkeit nothwendig, sondern sie mufsten auch schnell beendigt seyn, weil sonst unsere Arbeit mehr Zeit erfordert haben würde, als wir ihr widmen konnten. Indem wir die verschiedenen Methoden, welche vorher bekannt waren, prüften, haben wir ihre Unzulänglichkeit, sowie die Nothwendigkeit, neue aufzusuchen, bald erkannt. Wir erfanden einen eudiometrischen Apparat, welcher uns erlaubt, in diese Analysen eine bis jetzt nicht erreichte Genauigkeit zu bringen, obwohl die Operationen zu den einfachsten gehören und sich in sehr kurzer Zeit ausführen lassen.

Um das Princip unserer Methode leichter begreiflich zu machen, scheint es uns nothwendig, das Verfahren, welches die Chemiker vor uns anwandten, kurz anzuführen. Wir nehmen an, es handle sich um die Analyse eines Gemenges von atmosphärischer Luft und Kohlensäure.

Man mifst in einer graduirten Glocke ein bestimmtes Volum des Gemenges über Quecksilber. Um über den Grad der Feuchtigkeit dieses Gases sicher zu seyn, läfst man die Wände der Glocke schwach angefeuchtet, damit das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt sey.

Es zeigt sich hier die erste Schwierigkeit: Wie hoch ist die Temperatur des Gases und wie grofs seine Spannkraft? Am häufigsten nimmt man an, dafs diese Temperatur gleich der Temperatur der umgebenden Luft, oder des Quecksilbers in der Wanne sey. Wenn man genauer operirt, hängt man ein Thermometer ganz nahe an die Glocke, man mufs aber alsdann lange warten, um überzeugt zu seyn, dafs das Thermometer eine der des Gases gleiche Temperatur anzeigt und doch hat man nie vollständige Sicherheit. Die Spannung des Gases bestimmt man durch die Höhe der Quecksilbersäule, welche man gewöhnlich auf eine ziemlich unvollkommene Art mifst; sie läfst sich übrigens auch genau mittelst eines Kathetometers und einer mit zwei Spitzen versehenen Schraube messen, deren untere Spitze man genau an die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne einstellt. (Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. IV, p. 16.)

Zur Absorption der Kohlensäure bringt man in die Glocke eine kleine Menge concentrirter Kalilauge und schüttelt: die Kohlensäure wird absorbirt und man bestimmt die Menge derselben, indem man von Neuem das Gas mifst. Hier begegnet man viel gröfseren Schwierigkeiten, als bei der ersten Messung des Gases. Es zeigt sich zuerst die nämliche Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung des Gases. Aufserdem ist es aber schwer zu entscheiden, in welchem Grade der Sättigung mit Wasserdampf das Gas sich in Berührung mit concentrirter Kalilauge befindet. Die Volumbestimmung des Gases ist sehr ungenau, weil der Meniskus der erhobenen Flüssigkeit seine Form gerade umgekehrt hat und weil die Wände des Gefäfses von

einer schwerflüssigen Lösung benetzt sind, wodurch deren Durchmesser merklich verändert werden kann. Der Druck selbst mufs nun unter Bedingungen bestimmt werden, welche von den früheren sehr verschieden sind, weil die Capillarwirkungen sich bedeutend verändert haben.

Mehrere Chemiker haben diese Schwierigkeiten auf folgende Weise wegzuräumen gesucht: Zur Absorption der Kohlensäure wenden sie eine kleine Kugel von geschmolzenem Kalihydrat an, welche an die Spitze eines Platindrahts befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke eingeführt wird. Die Kalikugel mufs sehr lange Zeit in der Glocke verweilen; denn sie mufs nicht nur die Kohlensäure des Gases absorbiren, sondern aufserdem noch sämmtliches in der Glocke, in der Form von Dampf oder als Flüssigkeit an den Wänden derselben enthaltene Wasser aufnehmen; denn sonst wäre es unmöglich, ihren Sättigungsgrad zu bestimmen. Diese Absorption verlangt viel Zeit; häufig ist sie nach 24 Stunden noch nicht vollendet. Um sich davon zu versichern, entfernt man die Kugel durch den Platindraht aus der Glocke; man mifst hierauf das Gas, bringt endlich die Kalikugel von Neuem ein und läfst sie wenigstens 12 Stunden lang stehen, damit man erkennen kann, ob noch eine weitere Absorption stattgefunden habe.

Nach Absorption der Kohlensäure mufs man die in dem rückständigen Gas enthaltene Sauerstoffmenge bestimmen. Es geschieht diefs nach zwei Methoden: durch die Verbrennung des Gases mittelst Wasserstoff oder dadurch, dafs man den Sauerstoff durch einen sich mit ihm verbindenden Körper absorbiren läfst, mag diefs nun bei gewöhnlicher Temperatur oder bei höherer Temperatur geschehen.

Das Wasserstoffeudiometer bestand ursprünglich aus zwei von einander getrennten Röhren: die eine dieser Röhren war getheilt; sie diente zur Messung des Gases vor und nach der Verpuffung; die zweite Röhre hatte dicke Wände und besafs

eine metallene Fassung, so dafs ein electrischer Funken durchschlagen konnte. Die zu analysirende Luft und das zum Verbrennen des Sauerstoffs nöthige Wasserstoffgas wurden in der ersten Röhre gemessen und hierauf durch die Flüssigkeit hindurch in die zur Verbrennung bestimmte Röhre gebracht. Nach der durch den electrischen Funken bewirkten Verbrennung brachte man das Gas wieder in die erste Röhre zurück und mafs das Volum des rückständigen Gases. Diese Ueberführung des Gases aus einem Gefäfs in das andere kann leicht Verluste verursachen; man hat dieses Verfahren bedeutend vervollkommnet, indem man die Messung und die Verbrennung der Gase in derselben getheilten Röhre ausführt; aber in Betreff der genauen Bestimmung der Temperatur findet auch hier dieselbe Unsicherheit Statt und die Operation verlangt viel Zeit.

Die bis jetzt zur Absorption des Sauerstoffs angewandten Substanzen sind: Phosphor, alkalische Schwefelmetalle, eine mit Stickoxydgas gesättigte Lösung von Eisenvitriol, Eisenoxydul in alkalischer Flüssigkeit suspendirt; Kupferchlorür in Ammoniak gelöst, schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak.

Bei der Anwendung von Phosphor verfährt man in gleicher Weise, wie bei der Absorption der Kohlensäure durch Kalikugeln. Es finden dieselben Unsicherheiten Statt und die Absorption geschieht nur sehr langsam. Im Falle die Temperatur der Umgebung unter 10° sinkt, ist sie häufig selbst nach Verlauf mehrerer Tage nicht vollständig; sie geht schneller von Statten, wenn man die Röhre in die Sonne setzt oder die Temperatur erhöht.

Wenn man als absorbirendes Mittel eine Flüssigkeit anwandte, oder auch bei Eisenoxydul in Kalilauge suspendirt, brachte man eine gewisse Menge der Flüssigkeit in die graduirte Röhre; man schüttelte und wartete den Moment ab, bis das Volum des Gases sich nicht mehr veränderte. Es ist klar, dafs man bei diesem Verfahren denselben Fehlerquellen ausgesetzt ist, wie

bei der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge, nur sind dieselben häufig noch gröfser bei Anwendung von Flüssigkeiten, aus welchen Gase sich entwickeln können, wie aus der mit Stickoxydgas gesättigten Eisenvitriollösung, oder der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür.

Wir kommen, nachdem wir den Ausgangspunct unserer Versuche klar dargelegt haben, zur Beschreibung des Apparates, bei welchem wir stehen geblieben sind und zu den Mitteln, welche wir zur Vermeidung der Fehlerquellen in den älteren Methoden anwenden.

Unser eudiometrischer Apparat, Tafel II, Fig. 3, 4, 5 und 6, besteht aus zwei Theilen, welche man beliebig vereinigen oder trennen kann. Der erste, die Mefsröhre (le mesureur), dient zur Messung des Gases unter bestimmten Bedingungen der Temperatur und Feuchtigkeit; in dem zweiten behandelt man das Gas mit verschiedenen absorbirenden Reagentien; wir nennen ihn defshalb den *Arbeitsraum* (tube laboratoire).

Die Mefsröhre besteht aus einer Röhre *ab* (Fig. 3 und 4) von 15—20 Millimeter innerem Durchmesser, welche in Millimeter getheilt ist und oben in eine gekrümmte Capillarröhre *ahr* endigt. Der untere Theil dieser Röhre ist in eine gufseiserne Fassung NN' eingekittet, welche mit zwei Tubulaturen *b*, *c* und einem Hahn R versehen ist. In den zweiten Tubulus *c* ist eine gerade Röhre *cd* eingekittet, welche an beiden Enden offen ist und denselben Durchmesser wie die Röhre *ab* besitzt; sie ist gleichfalls in Millimeter getheilt. Der Hahn R ist doppelt durchbohrt, wie Fig. 7 im Durchschnitt darstellt: man kann hierdurch nach Belieben die Verbindung zwischen den beiden Röhren *ab*, *cd* herstellen oder auch jede derselben nach Aufsen communiciren lassen.

Beide Röhren zusammen mit der gufseisernen Fassung bilden einen manometrischen Apparat, welcher von dem mit Wasser gefüllten Glascylinder MM' NN' umgeben ist, dessen

Temperatur man während der ganzen Versuchsdauer constant erhält. Die Temperatur wird durch das Thermometer T angezeigt. Der manometrische Apparat ruht auf einem gufseisernen Träger ZZ', welcher mit Stellschrauben versehen ist. Die Röhren *ab, cd* müssen vollkommen senkrecht stehen : man bringt sie zuerst nahe in diese Lage, in dem Augenblicke, in welchem man sie in die Tubulaturen einkittet und bewirkt die genaue senkrechte Lage mittelst der Stellschrauben.

Der Arbeitsraum besteht aus einer Glasglocke *gf*, welche unten offen ist und oben in eine gekrümmte Capillarröhre *fer'* endigt. Diese Glocke taucht in eine kleine gufseiserne Quecksilberwanne, von welcher Fig. 5 und 6 eine genaue Vorstellung geben. Die Wanne V ist auf einem Tischchen *mm'* befestigt, welches man nach Belieben, längs des vertikalen Trägers ZZ', erheben kann, und zwar mittelst der gezahnten Stange *ii'*, die in das gezahnte Triebrad *o* eingreift; letzteres wird durch die Kurbel J in Bewegung gesetzt. Der Sperrkegel *q* erlaubt die gezahnte Stange und damit auch die Wanne V in jeder beliebigen Stellung einzuhalten. Das an dem Sperrkegel angebrachte Gegengewicht *p* erleichtert diese Handhabung; der Sperrkegel greift in das Zahnrad ein oder nicht, je nachdem man ihn nach der einen oder der anderen Seite dreht.

Die Enden der die Mefsröhre und den Arbeitsraum schliefsenden Capillarröhren sind in zwei kleine stählerne Hähne *rr'* eingekittet, deren Enden genau in einander passen. Fig. 8 und 9 geben eine genaue Vorstellung von der Form dieser beiden Stahlstücke. Es ist wichtig, dafs das Einkitten mit der gröfsten Sorgfalt geschehe, damit nicht der geringste Raum zwischen den Glasröhren und den stählernen Tubulaturen bleibe; denn in diesem Raume würden wechselnde Mengen von Gas zurückbleiben und die Genauigkeit der Analyse vermindert werden. Um beide Hähne genau in einander zu passen, überzieht man die eine Oberfläche *ab* Fig. 8 mit geschmolzenem Kautschuk

und prefst die beiden Stücke mittelst eines Messingstücks (Fig. 9), das conisch ausgeschnitten ist, gegeneinander. Die Pressung ist auf der ganzen Oberfläche der Kegel sehr kräftig, da der hohle Kegel der Presse (Fig. 9) an der Basis einen etwas spitzeren Winkel hat, als der Kegel der Stahlstücke. (Fig. 8.)

Der Arbeitsraum wird durch die Zwenge *x*, welche inwendig mit Kork ausgekleidet ist, in einer unveränderlichen senkrechten Lage gehalten; dieselbe läfst sich durch die bewegliche Mutter *s* leicht öffnen oder schliefsen; die Mutter bewegt sich auf einer Schraube, welche man in horizontaler Richtung um *x* drehen kann. Die Zwenge ist ferner ein für allemal in einer passenden Lage an dem Träger ZZ′ befestigt, wo sie durch eine Schraube *w* gehalten wird. Es ist hierdurch äufserst leicht, den Arbeitsraum an seinen Platz zu bringen und ihn abzumachen, ohne sich dem Zerbrechen der Capillarröhre *fer′* auszusetzen.

Die Mefsröhre *ab* ist in der Nähe von *a* durch zwei, sich gegenüberstehende Platindrähte durchbohrt, deren Enden sich im Inneren der Glocke bis auf einige Millimeter Entfernung nähern und deren andere Enden mit ein wenig Wachs auf dem oberen Rand des Glascylinders befestigt sind. Mittelst dieser Drähte bewirkt man das Durchschlagen eines electrischen Funkens; das Wasser des Cylinders bietet kein Hindernifs dar, wenn man den Funken mit einer Leydener Flasche hervorbringt.

Nehmen wir nun an, es handle sich darum, mit diesem Apparat ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäure zu analysiren :

Man füllt die Mefsröhre *ab* ganz mit Quecksilber an, welches man durch die Röhre *cd* eingiefst; wenn das Quecksilber durch den Hahn *r* ausfliefst, schliefst man diesen. Man füllt den Arbeitsraum *gf* gleichfalls mit Quecksilber an. Zu diesem Zwecke macht man die Röhre *gf* von der Zwenge *x* los, taucht die Röhre vollständig in die Quecksilberwanne V ein, wobei

der Hahn *r'* geöffnet bleibt; um die Capillarröhre *fer'* vollständig mit Quecksilber zu füllen, saugt man mit dem Mund durch eine mit einem Kautschuktubus versehene Glasröhre, deren Rand man an den ebenen Theil der Tubulatur *r'* anbringt. Wenn das Quecksilber auszufliefsen beginnt, schliefst man den Hahn *r'*.

Man läfst hierauf das zu analysirende Gas, welches man zu diesem Zwecke in einer kleinen Glocke gesammelt hat, in den Arbeitsraum übertreten. Dieses Ueberfüllen geschieht in der Wanne V selbst: es ist wegen der, der Wanne gegebenen Form, sehr leicht auszuführen. Man bringt den Arbeitsraum an seinen Platz, indem man ihn mit der Zwenge festhält; befestigt die beiden Tubulaturen *r*, *r'* aneinander und läfst hierauf einerseits die Wanne V in die Höhe steigen, sowie andererseits das Quecksilber durch den Hahn R abfliefsen; öffnet man nun die Hähne *r*, *r'*, so geht das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre. Wenn das Quecksilber in der Capillarröhre *fe* zu steigen anfängt, verlangsamt man das Ausfliefsen desselben durch den Hahn R, so dafs es in der Röhre *fer'* nur sehr langsam aufsteigt und man schliefst den Hahn *r'* in dem Augenblicke, in welchem die Quecksilbersäule ein an der horizontalen Röhre *er'*, in geringer Entfernung von dem Hahn *r'* angebrachtes Merkzeichen σ erreicht hat. Man bringt hierauf das Niveau des Quecksilbers auf einen bestimmten Theilstrich α der Röhre *ab* und liest sogleich an der Theilung der Röhre *cd* den Unterschied in der Höhe der beiden Quecksilbersäulen ab. Das Wasser des Cylinders wurde vorher wiederholt seiner ganzen Höhe nach durch Einblasen von Luft mittelst einer bis auf den Boden reichenden Röhre bewegt.

Es sey t die Temperatur dieses Wassers, welche man während der ganzen Analyse constant erhalten wird, f die Spannkraft des Wasserdampfs bei dieser Temperatur, V das Volum des Gases, H die Barometerhöhe, h endlich der Unterschied der Quecksilberhöhe in beiden Röhren; $H + h - f$ wird

die Elasticität des trocken angenommenen Gases seyn. Es ist wichtig, dem Wasser des Cylinders eine von der Temperatur der Umgebung wenig abweichende Temperatur zu geben, die übrigens nicht merklich während der sehr kurzen Dauer des Versuchs schwankt; es ist alsdann nicht nothwendig, mittelst Rechnung die Barometerhöhe und die des Quecksilbers in dem Manometer *abcd* auf 0° zu bringen. Das in der Mefsröhre gesammelte Gas ist ferner immer mit Feuchtigkeit gesättigt, weil die Wände der Röhre *ab* stets mit einer kleinen Quantität Wasser benetzt sind; dieselbe bleibt constant die nämliche, da es diejenige Menge ist, welche das Quecksilber beim Aufsteigen, wenn es die Röhre erfüllt, nicht mitnimmt.

Wenn diese Messung ausgeführt ist, läfst man von Neuem das Quecksilber aus dem Hahn R ausfliefsen und öffnet den Hahn *r'*, um alles Gas, sowie eine Quecksilbersäule in die Röhre *ra* überzuführen; hierauf schliefst man den Hahn *r'*. Man nimmt nun den Arbeitsraum ab und läfst in demselben mittelst einer gekrümmten Pipette einen Tropfen concentrirter Kalilauge aufsteigen; man bringt von Neuem den Arbeitsraum an die Mefsröhre und läfst die Wanne V auf den tiefsten Punct ihres Laufes herabsteigen; nachdem man hierauf eine grofse Menge von Quecksilber in die Röhre *cd* eingegossen hat, öffnet man nach und nach die Hähne *r* und *r'*. Das Gas geht nun von der Mefsröhre in den Arbeitsraum und die kleine Menge von Kalilauge benetzt vollständig die Wand der Glocke. Man schliefst den Hahn *r'*, wenn das Quecksilber aus der Mefsröhre in den senkrechten Schenkel *ef* des Arbeitsraums zu steigen beginnt. Man wartet einige Minuten und treibt hierauf das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre, indem man die Wanne aufsteigen und das Quecksilber aus dem Hahn R ausfliefsen läfst. Sobald die alkalische Lösung in der Röhre *fe* aufzusteigen beginnt, schliefst man den Hahn *r'* und bewirkt hierauf wieder die umgekehrte Bewegung, d. h. man läfst das Gas wieder, wie früher,

aus der Mefsröhre in den Arbeitsraum zurücktreten. Diese Operation hat zum Zwecke, die Wände der Glocke *fg* auf's Neue mit Kalilauge zu benetzen und das Gas der absorbirenden Wirkung einer neuen Kalischichte auszusetzen.

Man kann zwar diese Operation, wenn man es für passend hält, noch mehrmals wiederholen; wir haben indessen beobachtet, dafs schon nach der zweiten Operation die Kohlensäure vollständig absorbirt war. Man treibt nun zum letztenmale das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre und schliefst den Hahn *r'* in dem Momente, in welchem die Spitze der alkalischen Lösung die Marke α erreicht. In der Röhre *ab* bringt man das Niveau des Quecksilbers wieder auf α, mifst den Höhenunterschied *h'* des Quecksilbers in den Röhren *ab* und *cd* und bemerkt sich den Barometerstand H'. Wir nehmen an, dafs die Temperatur *t* des Wassers in dem Cylinder sich nicht verändert habe. Wäre diefs nicht der Fall, so würde man durch Zusatz von wenig kaltem oder warmem Wasser es bewerkstelligen. Man macht übrigens diese Temperatur durch Einblasen von Luft durch das Wasser in der ganzen Höhe des Cylinders gleichförmig.

Die Spannkraft des von Kohlensäure befreiten, trocknen Gases ist hiernach: $(H' + h' - f)$, folglich drückt $(H + h - f) - (H' + h' - f) = H - H' + h - h'$ die durch Absorption bewirkte Verminderung der Spannkraft aus und $\frac{H - H' + h - h'}{H + h - f}$ stellt die Kohlensäuremenge in dem trocken vorausgesetzten Gas dar.

Man mufs jetzt die in dem übrigbleibenden Gas vorhandene Sauerstoffmenge bestimmen. Hierzu macht man den Arbeitsraum los und wäscht ihn wiederholt mit Wasser, trocknet ihn zuerst mit Fliefspapier und hierauf durch Verbindung desselben mit einer Luftpumpe; endlich füllt man ihn vollständig mit Quecksilber an und verbindet ihn mit der Mefsröhre. Wenn die

Wanne V an dem höchsten Punct ihres Weges angelangt ist, läfst man Quecksilber aus dem Hahn R fliefsen, indem man jetzt vorsichtig die Hähne *r* und *r'* öffnet, läfst man das Quecksilber des Arbeitsraums in die Röhre *ar* fliefsen und schliefst den Hahn *r*, sobald das Ende der Quecksilbersäule eine zweite Marke τ auf der verticalen Röhre erreicht hat. Man bringt das Quecksilber der Mefsröhre von Neuem in das Niveau α und bestimmt die Niveaudifferenz h'', sowie den Barometerstand H''; $H'' + h'' - f$ stellt nun die Elasticität des trocknen Gases dar. Die Menge dieses Gases ist jetzt ein wenig kleiner, als sie bei der unmittelbar vorhergehenden Messung des kohlensäurefreien Gases gefunden wurde, weil eine kleine Menge (etwa $\frac{1}{300}$) bei dem Abnehmen des Arbeitsraums verloren ging. Dieser geringe Verlust ist übrigens ohne Einflufs auf das Resultat der Analyse, da wir das Gas von Neuem messen.

Der Arbeitsraum wird nun wieder von der Mefsröhre losgemacht und das zur Verbrennung des Sauerstoffs bestimmte Wasserstoffgas hineingebracht; man treibt dieses Gas in die Mefsröhre, wobei man das absteigende Quecksilber an der Marke τ einhält. Das Niveau des Quecksilbers wird wieder auf α gebracht und der Unterschied der beiden Quecksilbersäulen h''', sowie der Barometerstand H''' gemessen; $H''' + h''' - f$ ist hiernach die Spannkraft der Mischung von Wasserstoffgas mit dem zu analysirenden Gas. Da die Gase zur vollständigen Mischung einer gewissen Zeit bedürfen, kann man die Verbrennung nicht sogleich durch den electrischen Funken bewirken; man würde in den meisten Fällen, wie wir beobachtet haben, eine ungenaue Analyse erhalten. Man mufs das Gas von Neuem in den Arbeitsraum treiben und selbst durch die Röhre *hef* etwas Quecksilber hineinfliefsen lassen, wodurch eine Bewegung des Gases verursacht wird. Endlich treibt man das Gemenge in die Mefsröhre zurück und läfst dieses Mal das Quecksilber die

enge Röhre *rha* vollständig anfüllen, damit das ganze Gasvolum der Verbrennung ausgesetzt sey.

Man läfst den electrischen Funken durchschlagen; nachdem man hierauf einen Ueberschufs an Druck in der Mefsröhre *ab* herbeigeführt hat, öffnet man vorsichtig die Hähne *r*, *r'*, um die Quecksilbersäule der Röhre *ahr* zurückzutreiben: man hält sie ein, sobald sie die Marke *τ* berührt. Man mifst die Elasticität des übrigbleibenden Gases von Neuem, nachdem man das Quecksiber nach *α* eingestellt hat; $H'''' + h'''' - f$ ist diese Spannkraft. Folglich ist: $(H''' + h''' - f) - (H'''' + h'''' - f) = H''' - H'''' + h''' - h''''$ die Spannkraft des bei der Verbrennung verschwundenen Gasgemenges; $\frac{1}{3}(H''' - H'''' + h''' - h'''')$ ist die Spannkraft des Sauerstoffgases, welches in dem trocknen Gas vorhanden war und $\frac{1}{3}\frac{H''' - H'''' + h''' - h''''}{H'' + h'' - f}$ drückt die in dem kohlensäurefreien Gas enthaltene Sauerstoffmenge aus.

Es läfst sich hieraus die in dem ursprünglichen Gas enthaltene Sauerstoffmenge leicht ableiten.

Das von uns gewählte Beispiel genügt, um die Art unseres Operirens mit dem Apparate zu zeigen; die Manipulationen sind äufserst einfach und der Operirende kann sie ganz allein, ohne Hülfe nöthig zu haben, ausführen. Endlich geschieht die Ausführung so schnell, dafs zu derjenigen, welche wir soeben beschrieben haben, weniger als $\frac{3}{4}$ Stunden genügen; der gröfste Theil dieser Zeit wird hierbei durch die Absorption der Kohlensäure und Reinigen der Glocke nach dieser Operation weggenommen. Eine Analyse von kohlensäurefreier Luft läfst sich in weniger als zwanzig Minuten ausführen.

Wir bemerken, dafs bei diesem Verfahren man keiner Volumbestimmung bedarf, welche besondere Schwierigkeiten zeigt; das Volum des Gases bleibt stets dasselbe und man bestimmt nur die Spannkraft desselben.

Wir haben bei der Messung der Spannkraft der Gase uns

damit begnügt, direct auf den graduirten Röhren *cd ab*, die den Quecksilbersäulen entsprechenden Theilstriche abzulesen. Um die Fehler der Parallaxe zu vermeiden, wurden die Theilstriche mit einem horizontalen Fernrohr LL' abgelesen und die $\frac{1}{10}$ Millimeter mit dem Auge geschätzt. Die Genauigkeit war für unsere Zwecke hinreichend. Es ist aber einleuchtend, dafs man durch Anwendung eines Kathetometers gröfsere Schärfe erhalten könnte.

Man kann sich desselben Apparates in anderer Weise bedienen: anstatt das Volum des Gases constant zu lassen und nur die Spannkraft zu messen, kann man auch umgekehrt verfahren, die Spannkraft constant lassen und das Volum messen. In diesem Falle mufs die Röhre *ab* genau calibrirt seyn; diese Calibrirung läfst sich übrigens mit Leichtigkeit an dem vorgerichteten Apparate ausführen. Man braucht ihn hierzu nur vollständig mit Quecksilber anzufüllen, und indem man das Wasser bei constanter Temperatur erhält, läfst man das Quecksilber allmählig ausfliefsen, wobei der Hahn R die Stellung erhält, dafs das Quecksilber der Röhre *ab* allein austritt; man wiegt das ausgeflossene Quecksilber und bemerkt sich den Theilstrich, an welchem jedesmal das Quecksilber in der Röhre *ab* stand.

Um den Grad der Genauigkeit, welche unser Apparat gestattet, beurtheilen zu können, haben wir sechs Analysen von atmosphärischer Luft, die in einer Flasche gesammelt und ihrer Kohlensäure beraubt war, angestellt. Wir verfuhren wie oben angeführt, ohne die Spannkraft am Kathetometer zu messen; mit einem Worte, wir hielten die Bedingungen ein, unter welchen wir bei der Analyse der Respirationsgase verfahren wollten. In 100 Volumen Luft fanden wir das Volum des Sauerstoffs: 20,936; 20,940; 20,932; 20,960; 20,946; 20,941.

Der gröfste Unterschied beträgt 0,028; es ist diefs eine

gröfsere Genauigkeit, als bis jetzt nach den bekannten Methoden erreicht wurde *).

---

*) Wir können nicht umhin, hier an die noch nicht übertroffenen Resultate zu erinnern, welche Hr. Bunsen bei der eudiometrischen Analyse, nach dem von ihm auf einen hohen Grad der Vollkommenheit gebrachten Verfahren erhielt :

			I. Analyse	II. Analyse	
1846.	Januar	9	20,973	20,958	Vol. pC. Sauerstoff
„	„	18	20,928	20,901	
„	„	20	20,923	20,927	
„	„	22	20,919	20,880	
„	„	24	20,921	20,943	
„	„	26	20,927	20,934	
„	„	28	20,928	20,911	
„	„	30	20,889	20,892	
„	Februar	1	20,840	20,871	
„	„	3	20,925	20,940	
„	„	5	20,937	20,952	
„	„	8	20,953	„	

Die Apparate, welche Hr. Bunsen anwendet und die Methoden, nach welchen er bei der Analyse von Gasgemengen verfährt, sind im Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler im Artikel Eudiometrie (Bd. II, S. 1053) beschrieben; sie scheinen den Herren Regnault und Reiset ganz unbekannt geblieben zu seyn, indem sich sonst nicht erklärt, warum diese ausgezeichneten Forscher derselben nicht erwähnen.

Wir verweisen ferner auf folgende Abhandlungen, in welchen nach demselben Verfahren angestellte Gasanalysen mitgetheilt sind :

R. Bunsen, über die gasförmigen Producte des Hohofens und ihre Benutzung als Brennmaterial. Pogg. Annal. Bd. 46, S. 193.

Bunsen, über die Gichtgase des Kupferschieferofens zur Friedrichshütte bei Rotenburg. Pogg. Annal. Bd. 50, S. 81 und 637.

R. Bunsen und L. Playfair, Untersuchungen über den Procefs der Roheisenbereitung. Aus dem Report of the British Association for the advancement of Science for 1845, im Journ. f. pract. Chem. Bd. 42, S. 145.

Scheerer und Langberg, Unters. der Gichtgase eines Norweg. Hohofens. Pogg. Annal. Bd. 60, S. 489.

Frankland und Kolbe, über die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl. Diese Annal. Bd. 65, S. 269.

Kolbe, über die Electrolyse organischer Verbindungen. Diese Annal. Bd. 69, S. 257.

Frankland, über die Isolirung der organischen Radicale. Diese Annal. Bd. 71, S. 171. d. R.

Wir haben ferner eine Reihe von Untersuchungen angestellt, in der Absicht, die bei den eudiometrischen Analysen, je nach der Zusammensetzung des Gasgemenges, vorkommenden Fehlerquellen zu ermitteln und haben Mittel gesucht dieselben zu vermeiden.

Wir haben zuerst die Grenzen der Verpuffung bei Mischungen von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestimmt, in welchen eines oder das andere Gas vorwiegt, sowie die gröfsten Abweichungen, welche in solchen Gemengen stattfinden können, ohne dafs die eudiometrische Analyse ungenau werde.

Gay-Lussac und Humboldt haben sich schon damit beschäftigt (Journ. de Physique 1805). Sie bestimmten die bei der Entzündung im Eudiometer eintretende Volumverminderung verschiedener Mischungen von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. In einer Versuchsreihe, bei welcher Sauerstoff im Ueberschufs vorhanden war, erhielten sie folgende Resultate:

Wasserstoff	Sauerstoff	beobachtete Volumverminderung	berechnete Volumverminderung	Verhältnifs zwischen dem Knallgas und der ganzen Gasmenge
100	200	146	150	0,500
100	300	146	150	0,375
100	600	146	150	0,214
100	900	146	150	0,150
100	950	68	150	0,143
100	1000	55	150	0,136
100	1200	24	150	0,125
100	1400	14	150	0,100
100	1600	0	150	0,094.

So lange das Volum des Knallgases nicht kleiner als 0,15 vom ganzen Volum geworden war, stimmt die berechnete Volumverminderung merklich mit der beobachteten überein; wenn dieses Volum zwischen 0,15 und 0,10 liegt, findet nur

eine theilweise Verbrennung Statt und die Menge, welche sich derselben entzieht, wird fortwährend gröfser; beträgt endlich das Volum des Knallgases weniger als 0,10 vom ganzen Volum, so findet keine Explosion mehr Statt.

Gay-Lussac und Humboldt erhielten beim Verbrennen von 100 Sauerstoff mit 200, 300; . . . . , 1000 Wasserstoff ähnliche Resultate.

Wir geben zuerst die Versuche, welche wir mit einem Ueberschufs von Wasserstoff anstellten. Man mufs sich erinnern, dafs bei unserem Verfahren das Volum des Gases constant bleibt und dafs wir die Menge desselben aus der Spannkraft ableiten. Wir haben demnach nur diese mitzutheilen. Durch $\frac{F'}{F}$ bezeichnen wir das Verhältnifs zwischen der Spannkraft des Knallgases und der des ganzen Gases.

Nro. des Versuchs	Wasserstoff	Sauerstoff	Sauerstoff, aus der Abnahme berechnet	Unterschied beider	$\frac{F'}{F}$ *)
1	719,87	141,58	140,93	— 0,65	0,164
2	688,16	98,03	98,75	+ 0,72	0,142
3	712,70	69,09	67,72	— 1,37	0,088
4	704,92	57,39	keine Explosion	„	0,075
5	714,01	36,90	„ „	„	0,049.

Aus diesen Versuchen sieht man, dafs, so lange $\frac{F'}{F}$ über 0,088 war, Explosion stattfand und die Verbrennung vollständig war; denn bei $\frac{F'}{F} = 0{,}088$ betrug der Verlust nur 1,37 MM = 0,0017 der ganzen Mischung. Bei den Werthen von $\frac{F'}{F}$, die kleiner als 0,075 waren, fand keine Explosion Statt. Also:

---

*) $\frac{F'}{F}$ drückt übrigens hier das Verhältnifs des ganzen Gases zum Sauerstoff (nicht Knallgas) aus; in Versuch 2) scheint dasselbe 0,125 statt 0,142 zu seyn. d. R.

Bei Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff, in welchen Wasserstoffgas überschüssig ist, fällt die Grenze der Explodirbarkeit merklich mit derjenigen überein, bei welcher die Analyse aufhört genau zu seyn.

Wir haben ähnliche Versuche mit Gemengen angestellt, in welchen Sauerstoff überschüssig war.

Nro. des Versuchs	Sauerstoff	Wasserstoff	Wasserstoff, aus der Abnahme berechnet	Unterschied beider	$\frac{F'}{F}$
1	712,3	161,7	161,6	— 0,1	0,277
2	784,8	107,2	106,8	— 0,4	0,180
3	802,3	99,7	99,9	+ 0,2	0,166
4	788,6	79,6	27,8	— 51,8	0,137
5	791,3	52,4	keine Explosion	„	0,093
5 b.	791,3	85,9	36,7	— 49,2	0,150
6	767,6	40,5	keine Explosion	„	0,075
6 b.	767,6	110,7	110,7	0	0,190
7	796,0	33,7	keine Explosion	„	0,061
7 b.	796,0	61,7	9,3	— 52,4	0,108.

So lange also $\frac{F'}{F}$ nicht kleiner war als 0,166, fand eine vollständige Verbrennung Statt; bei $\frac{F'}{F} = 0{,}150$ wurden blos 0,44 vom Wasserstoff verbrannt; bei $\frac{F'}{F} = 0{,}137$ entgingen 0,65 vom Wasserstoff der Verbrennung, und bei $\frac{F'}{F} = 0{,}108$ wurden 0,15 vom Wasserstoff verbrannt; fällt endlich der Werth von $\frac{F'}{F}$ unter 0,093, so findet bei dem Durchschlagen des electrischen Funkens keine Verpuffung und keine Raumverminderung Statt. Man kann also annehmen, *dafs mit unserem Apparate genaue Analysen erhalten werden, mag Sauerstoff oder Wasserstoff vorherrschen, so lange das Volum des vorhandenen Knallgases nicht weniger als 0,166 vom Volum der ganzen Mischung*

ausmacht, oder wenn das Volum des Wasserstoffs wenigstens 0,12 von dem des Sauerstoffs beträgt.

Man sieht, dafs hierbei die Menge des Knallgases, für welche die Verbrennung nicht mehr vollständig ist und die, für welche keine Explosion mehr stattfindet, weit gröfser ist, als wenn Wasserstoff überschüssig ist. Die Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses widerstrebt daher wirksamer der Verbrennung des Knallgases, als ein Ueberschufs von Wasserstoff.

Man sieht ferner aus den Versuchen, in welchen die Verbrennung vollständig war, dafs man in dem Momente der Explosion keine Aufnahme von Sauerstoff durch das Quecksilber zu fürchten braucht. Diese Thatsache haben wir mit gröfserer Bestimmtheit noch in einer Versuchsreihe nachgewiesen, bei welcher wir in einem bekannten Sauerstoffvolum immer gröfser werdende Mengen von Knallgas, das durch den electrischen Strom erzeugt war, verbrannten : das Volum des Sauerstoffs wurde nach der Verbrennung immer unverändert gefunden.

Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, ob Kohlensäure sich der Verbrennung des Knallgases kräftiger widersetze, als Sauerstoffgas. Zu diesem Zwecke haben wir in unser Eudiometer ein beträchtliches Volum Kohlensäure gebracht, welchem wir allmählig immer gröfser werdende Mengen von Knallgas, welches durch eine electrische Batterie entwickelt wurde, zusetzten, bis das Durchschlagen des Funkens Verbrennung bewirkte. Wir erhielten folgende Resultate :

Versuch I.

Kohlensäure 797,0

	Knallgas	51,7	$\frac{F'}{F}$ = 0,061,	keine Explosion
+	„	25,7	„ = 0,089,	„ „
+	„	35,7	„ = 0,126,	„ „
+	„	54,0	„ = 0,176,	„ „
+	„	194,0	„ = 0,267,	vollständige Verbrennung.

Versuch II.

Kohlensäure	823,7	$\frac{F'}{F}$ = 0,180,	keine Explosion	
Knallgas	181,5			
+ „	22,5	„ = 0,197,	„	„
+ „	27,9	„ = 0,219,	„	„
+ „	50,1	„ = 0,254,	Explosion,	nur 0,13 verbrannt
+ „	62,0	„ = 0,272,	„	0,97 verbrannt.

Damit das Knallgas vollständig verbrenne, im Falle es mit Kohlensäure vermengt ist, mufs die Elasticität des Knallgases wenigstens 0,27 von der Elasticität des Gemenges betragen, oder sein Volum mufs wenigstens 0,37 von dem der Kohlensäure seyn. Die theilweise Verbrennung beginnt erst, wenn $\frac{F'}{F}$ 0,22 übersteigt. Die Kohlensäure verhindert demnach wirksamer als der Sauerstoff die Verbrennung des Knallgases; denn bei Sauerstoff wird die Verbrennung schon vollständig, wenn $\frac{F'}{F}$ über 0,16 beträgt.

Da die Kohlensäure eine gröfsere Wärmecapacität als der Sauerstoff bestitzt, so kann man das gröfsere Hindernifs, welches erstere der Verbrennung des Knallgases bietet, dieser Ursache zuschreiben; der zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in gleicher Weise beobachtete Unterschied läfst sich indessen auf diese Art nicht erklären, da beide Gase dieselbe specifische Wärme besitzen. Wahrscheinlich übt die Beweglichkeit des Gases einen bedeutenden Einflufs auf diese Erscheinung aus.

Wir haben den Einflufs zu bestimmen gesucht, welchen die Gegenwart einer gröfseren oder geringeren Menge von Stickstoff oder atmosphärischer Luft auf die Verbrennlichkeit des Knallgases ausübt. In dieser Absicht haben wir zu einem grofsen Luftvolum immer kleinere Mengen von Wasserstoff gebracht, bis keine Explosion mehr stattfand. Die Wasserstoffmenge war in allen Fällen zur vollständigen Verbrennung des Sauerstoffs der Luft unzureichend.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Atmosph.Luft	688,52	681,47	689,82	689,88	688,43	695,88
Wasserstoff	281,51	186,39	111,75	83,93	55,79	55,32
h *)	0,978	0,654	0,387	0,291	0,194	0,190
$\frac{F'}{F}$ **)	0,290	0,213	0,139	0,108	0,075	0,073
Verbrannter Wasserstoff	281,32	186,92	110,92	82,16	14,12	16,20
Unterschied	— 0,19	+ 0,53	— 0,83	— 1,77	— 41,67	— 39,12.

Wir ersehen aus diesen Versuchen, dafs die Verbrennung vollständig war, so lange $\frac{F'}{F}$, d. h. das Verhältnifs zwischen der Spannung des Wasserstoffs und derjenigen des ganzen Gases nicht unter 0,14 fiel, oder im Falle das Volum des Wasserstoffs nicht kleiner war als 0,17 von dem Volum der Luft. Es ist diefs dieselbe Grenze, welche wir für die Verbrennung von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoffgas gefunden haben, also *widersetzen sich Sauerstoff und Stickstoff gleich wirksam der Verbrennung des Knallgases.*

Durch Verbrennen von Knallgas, welches eine electrische Batterie lieferte, mit demselben Volum atmosphärischer Luft, wobei das Knallgas in immer kleiner werdender Menge angewandt wurde, bis die Verbrennung aufhörte, haben wir ganz ähnliche Resultate erhalten. Die Grenze, von welcher an die Verbrennung unvollständig wurde, haben wir gleich derjenigen des vorhergehenden Versuchs gefunden. In den Versuchen, in welchen die Verbrennung vollständig war, haben wir genau das ursprüngliche Luftvolum wieder erhalten; es fand keine

---

*) h bedeutet das Verhältnifs des vorhandenen Wasserstoffs zu der zur Verbrennung des ganzen Sauerstoffs der Luft nöthigen Wasserstoffmenge.

**) $\frac{F'}{F}$ drückt hier das Verhältnifs der Spannung des *Wasserstoffs* zu der des ganzen Gases aus.

Oxydation des Stickstoffs Statt, obgleich die Umstände, welche man zur Bildung von salpetersauren Producten gewöhnlich für günstig hält, vorhanden waren. Wir haben es daher für passend gehalten, die Umstände, unter welchen die Bildung solcher Producte stattfindet, aufzusuchen.

Bunsen und Kolbe *) haben vor einiger Zeit interessante Versuche über diesen Punct angestellt; sie verbrannten in einem constanten Luftvolum Knallgas in immer kleiner werdender Menge und erhielten dabei folgende Resultate :

Luft	Knallgas	Rückstand	Luft	Knallgas	Rückstand
100	259,70	86,15	100	48,98	99,99
100	226,86	88,56	100	40,00	100,10
100	84,98	99,19	100	36,39	100,36
100	63,21	99,97	100	21,20	100,79
			100	11,00, keine Verbrennung.	

Man ersieht aus diesen Versuchen, dafs die Verbrennung vollständig war, so lange das Knallgas einen gröfseren Theil als 0,40 oder einen kleineren Theil als 0,85 von dem Volum der Luft ausmachte. Betrug das Knallgas weniger als 0,40, so war die Volumverminderung zu klein; war das Knallgas endlich in einem gröfseren Verhältnifs als 0,85 vorhanden, so fand wegen der Oxydation von Stickstoff eine zu grofse Volumverminderung Statt.

Bunsen hat nachgewiesen, dafs in dem letzteren Falle sich salpetersaures Quecksilberoxydul bildet, wovon man zuweilen kleine, nadelförmige Krystalle an den Wänden des Eudiometers bemerkt. Zu ihrer Bildung ist eine hohe Temperatur, welche die Verflüchtigung einer gewissen Quecksilbermenge bewirkt, nothwendig, und aus diesem Grunde mufs das Volumen des Knallgases beträchtlich seyn.

---

*) Diese Annalen Bd. LIX, S. 208.

Wir haben Bunsen's Versuche wiederholt und sind zu ähnlichen Resultaten gelangt; die Volumverminderung war richtig, so lange das Volum des Knallgases nicht 0,92 von dem der atmosphärischen Luft überstieg; bei gröfserer Menge von Knallgas bildeten sich salpetersaure Producte. Wir fanden ferner, dafs sich wirklich salpetersaures Quecksilberoxydul unter diesen Umständen bildet. Nach wiederholter Detonation von Knallgas mit demselben Luftvolumen in den zur Bildung von salpetersauren Producten günstigsten Umständen, brachten wir etwas Wasser in das Eudiometer, um die Wände desselben zu waschen. Diese Lösung gab mit Kali einen schwarzen Niederschlag; auf einem Uhrglase verdampft hinterliefs sie kleine weifse Krystalle, welche beim Erhitzen sich in ein rothes Pulver von Quecksilberoxyd verwandelten.

Es ist daher wichtig, sobald man ein Gemenge von Knallgas mit atmosphärischer Luft verbrennen will, sich in den angegebenen Grenzen zu halten; es ist diefs leicht, da die Grenzen, innerhalb deren die Analysen genau sind, weit von einander liegen.

Es schien uns wahrscheinlich, dafs der innere Durchmesser des Eudiometers auf die Grenzen der vollständigen Verbrennbarkeit des Knallgases von Einflufs seyn möchte. Die Röhre unseres gewöhnlichen Eudiometers hat 16 Millimeter inneren Durchmesser; wir wollten uns überzeugen, ob die Grenzen der Verbrennbarkeit für eine Röhre von 7 MM Durchmesser dieselben blieben. Wir liefsen in dieser Röhre, welche die Röhre *ab* unseres Eudiometers vertrat, atmosphärische Luft mit immer gröfseren Mengen Knallgas verbrennen.

	I.	II.	III.	IV.
Atmosph. Luft	806,6	806,6	784,0	782,7
Knallgas	183,0	366,6	281,1	230,2
$\frac{F'}{F}$	0,185	0,312	0,264	0,226
	Keine Explosion	Vollständige Verbrennung	Vollständige Verbrennung	Vollständige Verbrennung.

Der kleinste Werth von $\frac{F'}{F}$, für welchen die Verbrennung noch vollständig ist, kann sich wenig von 0,21 entfernen. Bei $\frac{F'}{F} = 0,185$ fand keine Explosion Statt, während in dem Eudiometer von 16 MM Durchmesser diefs der Fall gewesen wäre. Die Verbrennung findet demnach in einer engen Röhre schwieriger als in einer weiteren Statt. Die Thatsache zeigte sich noch deutlicher, wenn Knallgas mit Kohlensäure gemengt wurde.

Kohlensäure	Knallgas	$\frac{F'}{F}$	Resultat
726,6	276,8	0,275,	keine Explosion
726,6	380,1	0,343,	vollständige Verbrennung.

In der weiteren Röhre wäre schon bei $\frac{F'}{F} = 0,267$ eine vollständige Verbrennung eingetreten.

Wenn man ein Gemenge von Wasserstoff, Sauerstoff oder atmosphärischer Luft mit Kohlensäure verbrennt und ist Wasserstoff im Ueberschufs vorhanden, so *wird stets ein Theil der Kohlensäure in Kohlenoxyd übergeführt.* Diese Thatsache ergiebt sich aus folgenden Versuchen, bei welchen ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff mit Knallgas vermischt und durch den electrischen Funken entzündet wurde.

	Kohlensäure	Wasserstoff	Volumverminderung	Kohlensäure im Rückstand
I.	47,4	52,6	28,6	19,0
II.	47,4	52,6	26,7	20,8
III.	19,3	80,7	16,1	3,2.

Will man daher die in einer kohlensäurehaltigen Luft enthaltene Sauerstoffmenge bestimmen, so ist es durchaus nothwendig, die Kohlensäure zuvor durch Kali wegzunehmen.

Läfst man umgekehrt ein Gemenge von Sauerstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgas bei Gegenwart von Kohlenoxydgas verbrennen, so *wird stets ein Theil des letzteren Gases in*

Kohlensäure übergeführt; je geringer der Ueberschufs an Wasserstoff ist, um so gröfser ist die Menge der gebildeten Kohlensäure. Diese Thatsache ergiebt sich aus folgenden Versuchen :

	I. *)	II. *)	III.	IV.
Sauerstoff	137,57	137,71	260,00	294,8
Stickstoff	519,07	519,63	„	„
Wasserstoff	475,6	511,40	873,05	525,2
Kohlenoxyd	233,3	204,40	230,50	781,4
Volumverminderung nach Verbrennung	364,2	376,3	734,7	646,7
Durch Kali absorbirte CO_2	46,2	39,4	50,5	242,6
Folglich :				
Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden	113,7	118,87	233,1	175,13
Sauerstoff mit Kohlenoxyd verbunden	23,1	19,70	25,3	121,30
Summe des Sauerstoffs . .	136,8	138,57	258,4	296,43.

Man sieht, dafs trotz des überschüssigen Wasserstoffs in sämmtlichen Versuchen ein Theil des Kohlenoxyds in Kohlensäure verwandelt wurde, und zwar um so mehr, je mehr Kohlenoxyd vorhanden war.

Unser Apparat eignete sich sehr zur Untersuchung, ob die Grenzen der Verbrennbarkeit eines Gasgemenges weiter sind, wenn dasselbe einem gröfseren oder geringeren Druck ausgesetzt ist. Indem wir ein Gemenge, das unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre nicht detonirt hatte, dessen Zusammensetzung sich aber der Grenze, bei welcher dieses Gemenge durch den electrischen Funken sich entzünden läfst, sehr näherte, einem Druck von $\frac{1}{2}$ oder 2 Atmosphären aussetzten, gelang es uns nicht, dasselbe zu verbrennen. Durch Zusatz einer geringen Menge des mangelnden Gases erhielten wir bei $\frac{1}{2}$, 1 oder 2

*) In den beiden ersten Versuchen wurde atmosphärische Luft angewandt.

Atmosphären in gleicher Weise die Detonation. Dieser Versuch entscheidet nicht, dafs die Verbrennbarkeit eines Gasgemenges für jeden beliebigen Druck *genau* an denselben Grenzen aufhört; er zeigt nur, dafs diese Grenze *nahezu* dieselbe ist. Für die Eudiometrie war uns nur dieser Punct wichtig.

Anwendung von Absorptionsmitteln.

Häufig lassen sich mit Vortheil absorbirende Mittel bei der Analyse von Gasgemengen anwenden.

Die Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge geschieht in unserem Apparate leicht und sehr genau; die einzige Vorsichtsmafsregel, welche man anwenden mufs, besteht darin: in den Arbeitsraum nur eine kleine Menge concentrirter Kalilauge zu bringen, damit dieselbe nicht eine merkliche Menge des übrigbleibenden Gases auflöse. Man thut gut daran, zwei- oder dreimal das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre zu treiben, damit die Wände des Arbeitsraums von einer sehr wirksamen Alkalilösung befeuchtet werden.

Wir haben alle Absorptionsmittel für Sauerstoff, welche bis jetzt vorgeschlagen wurden, versucht. Phosphor absorbirt den Sauerstoff bei niedriger Temperatur sehr langsam. Die Absorption ist häufig nach mehreren Tagen noch nicht vollendet; um sie zu beschleunigen, setzt man die Röhre gegen Ende des Versuchs den Sonnenstrahlen aus. Bringt man eine kleine Phosphorkugel in ein sauerstofffreies Gas, welches in einer mit Kalilauge innen befeuchteten Glocke sich befindet, so bemerkt man constant eine Volumvermehrung des Gases. Dieses rührt wahrscheinlich daher, dafs der Phosphor in Berührung mit der alkalischen Lösung unterphosphorigsaures Kali bildet, wobei sich Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff entwickelt. Diese Fehlerquelle mufste bei den Analysen nach den älteren Methoden häufig eintreten.

Die alkalischen Schwefelmetalle, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze absorbiren den Sauerstoff mit solcher Langsamkeit, dafs es unmöglich ist, sich derselben bei der Analyse zu bedienen. Man braucht ein bedeutendes Volum der absorbirenden Flüssigkeit und wenn man dieselbe anhaltend fortwirken läfst, erhält man häufig eine gröfsere Absorption, als dem in dem Gasgemenge enthaltenen Sauerstoff entspricht.

Das mit Stickoxyd gesättigte schwefelsaure Eisenoxydul absorbirt den Sauerstoff zwar schneller, liefert aber keine genauen Resultate. Nach beendigter Absorption mufs man das Gas von Neuem mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Berührung bringen, um das Stickoxydgas zu absorbiren, welches die erste Lösung abgegeben haben konnte. Das Gas kommt daher mit beträchtlichen Mengen von Flüssigkeit in Berührung und es ist immer zu befürchten, dafs die Zusammensetzung desselben durch ein von der Lösung absorbirtes oder entwickeltes Gas verändert werde.

Eisenoxydulhydrat in einer alkalischen Flüssigkeit suspendirt, absorbirt rasch den Sauerstoff. Zur Anwendung dieses Mittels in unserem Apparate bringen wir in den Arbeitsraum mehrere enge, an beiden Enden offene Röhren und hierauf 1—2 Cubikcentimeter der Flüssigkeit. Treibt man hierauf das Gas in den Arbeitsraum, so kommt es mit einer grofsen absorbirenden Fläche in Berührung, weil die Röhrenwände mit Eisenoxydul bedeckt bleiben. Man kann auch die inneren Röhren entbehren und sich mit häufigem Schütteln der von dem Apparate losgemachten Röhre des Arbeitsraums begnügen; aber in diesem Falle giebt die zähe Flüssigkeit häufig Schaum und man mufs lange Zeit warten, bis dieser verschwunden ist.

Auch das in Ammoniak gelöste Kupferchlorür und das schwefligsaure Kupferoxydul - Ammoniak absorbiren den Sauerstoff sehr schnell. Man mufs die Röhre, welche das Gas und das Absorptionsmittel enthält, häufig schütteln. Das Gas enthält

hierauf nothwendig etwas Ammoniak und man ist genöthigt, bevor man dasselbe in die Meſsröhre bringt, es in einen zweiten Arbeitsraum, welcher einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure enthält, überzuführen. Man kann sich auch der von Ettling *) erfundenen Gaspipetten bedienen. In eine dieser mit Quecksilber gefüllten Pipetten bringt man das Absorptionsmittel und saugt hierauf das Gas aus dem Arbeitsraum in die Pipette ein. Man schüttelt wiederholt und läſst das Gas in der Pipette, bis die Absorption des Sauerstoffs vollständig ist; hierauf treibt man das Gas wieder in den Arbeitsraum, in welchen man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gebracht hat.

Die Anwendung von Absorptionsmitteln bei der Gasanalyse zeigt eine nicht immer leicht zu vermeidende Fehlerquelle. Da man genöthigt ist, ein bedeutendes Volum anzuwenden, so muſs man stets befürchten, daſs die Flüssigkeit die Zusammensetzung des rückständigen Gases verändere, weil sie kleine Gasmengen aufnimmt oder ausgiebt. Bedient man sich derselben nur zur Analyse der Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, so ist dieser Fehler weniger zu befürchten, im Falle man nur Sorge trägt, in den Apparat eine Lösung von Kupferchlorür zu bringen, welche lange Zeit in Berührung mit einer Atmosphäre von reinem Stickstoff sich befand; diese Bedingung erfüllt sich von selbst, wenn man die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, welche man nicht sehr häufig öffnet. Dieses würde aber nicht mehr stattfinden, wenn der Gasrückstand noch andere Gase auſser Stickstoff enthielte.

Die Luftanalyse durch Absorptionsmittel nahm in unserem Apparate immer viel mehr Zeit weg, als die Verbrennung mit Wasserstoff. Um der Genauigkeit der Analyse versichert zu seyn, ist es nothwendig zu versuchen, ob durch eine lange

---

*) Diese Annalen Bd. LIII, S. 141.

Berührung mit dem Absorptionsmittel das Gas keine neue Volumverminderung erleidet. Die Verbrennung mit Wasserstoff ist im Gegentheil immer sogleich vollendet, im Falle man Sorge trug, die Gase gut zu vermengen, indem man sie zweimal aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre trieb, und wenn das Verhältnifs des brennbaren Gases im Verhältnifs zur ganzen Mischung innerhalb der von uns oben ermittelten Grenzen blieb; diefs würde man aufserdem leicht bei beendigter Analyse erkennen.

In einigen speciellen Fällen, welche wir später angeben werden, kann man sich der Verbrennung nicht bedienen, und man mufs bei der Bestimmung des Sauerstoffs zu Absorptionsmitteln seine Zuflucht nehmen.

Schwefligsaures Gas wird von Kali absorbirt; ist dasselbe mit Kohlensäure vermengt, so kann man die Gasanalyse mittelst Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd bewerkstelligen, welche nur die schweflige Säure absorbiren. Zu diesem Zwecke bringt man die mit etwas Wasser angerührten Oxyde auf einen Stiel von Porcellan, woran sie fest haften, führt den auf diese Weise mit feuchtem Oxyd behafteten Stiel in den Arbeitsraum ein und läfst ihn bis zur vollendeten Absorption darin verweilen. Die Trennung beider Gase geschieht noch leichter mittelst einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, welche mit Schwefelsäure versetzt ist und nur die schweflige Säure absorbirt.

Cyangas wird von Kali sogleich absorbirt; es wird auch von feuchtem Quecksilberoxyd aufgenommen, aber nur sehr langsam.

Schwefelwasserstoff läfst man von einer kleinen Menge einer Lösung von Kupfervitriol oder von essigsaurem Bleioxyd absorbiren.

Oelbildendes Gas wird von rauchender Schwefelsäure, welche stark mit wasserfreier Schwefelsäure versetzt ist, absorbirt. Man bereitet sich diese Lösung, indem man ein wenig

concentrirte Schwefelsäure in eine Röhre giefst, in welcher man wasserfreie Schwefelsäure condensirt hat. Man kann eine kleine Menge dieser rauchenden Säure mittelst einer gekrümmten Pipette in den Arbeitsraum, in welchem sich das Gas befindet, einbringen; aber alsdann wird das Quecksilber angegriffen und schweflige Säure entwickelt. Es ist besser, ein Stück Platinschwamm oder Coaks, welches man an einem Platindraht befestigt hat, damit zu tränken und dieses in das Gas einzuführen. In allen Fällen mufs man das Gas, bevor man es in die Mefsröhre treibt, in einer zweiten Röhre mit einer alkalischen Flüssigkeit in Berührung bringen. Auch ist es wesentlich, dafs das mit rauchender Schwefelsäure zu behandelnde Gas keinen Sauerstoff mehr enthalte; denn das Quecksilber könnte in Berührung mit der Säure leicht einen Theil dieses Gases absorbiren. Dieses Verfahren kann dazu dienen, das ölbildende Gas von dem Sumpfgas zu trennen, aber es besitzt geringe Schärfe, weil die vollständige Absorption des ersteren Gases viel Zeit erfordert.

Die Methoden mittelst Absorption lassen sich mit Nutzen mit dem Verfahren durch Verbrennung bei der Gasanalyse verbinden; man mufs sie indessen mit vieler Umsicht anwenden, indem sie leicht zu Irrthümern verleiten können, im Falle das zu bestimmende Gas in sehr kleiner Menge vorhanden ist.

Anwendung der vorhergehenden Methoden auf die Analyse einiger Gasgemenge.

Wir werden immer voraussetzen, dafs diese Gemenge vorgängig mittelst Kalilauge von Kohlensäure befreit wurden.

Mischung von Sauerstoff und Stickstoff. Die Analyse dieser Gemenge geschieht durch Verbrennung in unserem Eudiometer, indem wir auf die Seite 138 angegebene Weise verfahren. Wir werden uns nur an zwei extremen Fällen aufhalten :

1) Wenn das Gemenge sehr wenig Sauerstoff enthält.

2) Wenn im Gegentheil sehr wenig Stickstoff darin ist.

Wenn das Gemenge sehr wenig Sauerstoff enthält, findet nach dem Hinzubringen von überschüssigem Wasserstoff durch den electrischen Funken keine, oder nur eine unvollständige Verbrennung Statt. Man setzt alsdann eine gewisse Menge Knallgas, welches mittelst des electrischen Stroms entwickelt wird, zu, und nachdem es auf die angeführte Weise innig gemischt ist, läfst man den Funken durchschlagen; die Verbrennung findet vollständig Statt und die Volumverminderung der Mischung giebt die Summe des in Verbindung getretenen Sauerstoffs und Wasserstoffs an; ⅓ hiervon ist Sauerstoff, ⅔ Wasserstoff. Man hat das hinzugebrachte Knallgas nicht in Rechnung zu bringen, weil es bei der Verbrennung vollständig verschwindet. Es ist ferner einleuchtend, dafs man sich immer versichern mufs, ob die zugefügte Wasserstoffmenge mehr als ⅔ von dem verschwundenen Gasvolum beträgt; wäre dieses nämlich nicht der Fall, so könnte in dem rückständigen Gas noch Sauerstoff vorhanden seyn.

Zur Darstellung des Knallgases bringen wir frisch ausgekochtes, mit wenig Schwefelsäure angesäuertes Wasser in eine weite, am einen Ende verschlossene Röhre; wir tauchen in dieses Wasser zwei Platinplatten, welche an den beiden, die electrische Kette schliefsenden Drähten befestigt sind, die durch den Stopfen der Röhre gehen. Dieselbe Röhre besitzt eine Ableitungsröhre, mittelst deren man das Gas in einer Quecksilberwanne auffangen kann. Vier Bunsen'sche Paare genügen bei mittlerer Stärke zur reichlichen Gasentwickelung. Man läfst das Gas während mehrerer Stunden durch das Quecksilber hindurch verloren gehen, damit man sicher sey, dafs das Wasser beide Gase in dem Verhältnifs aufgelöst enthalte, in welchem diefs in einer Atmosphäre von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff stattfindet. Man fängt hierauf das Gas in Glocken auf. Bevor man dasselbe anwendet, mufs man sich versichern, dafs es beim Verbrennen keinen Rückstand hinterläfst. Zu diesem

Zwecke mifst man in dem Eudiometer genau ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft, bringt zu demselben ein nahezu gleiches Volum des Knallgases und läfst, nachdem man die vollständige Mischung bewerkstelligt hat, den electrischen Funken durchschlagen. Enthält das von der electrischen Batterie gelieferte Gas die beiden Gase genau in dem Verhältnifs, in welchem sie Wasser bilden, so mufs die atmosphärische Luft nach der Verbrennung genau das ursprüngliche Volum einnehmen.

Enthält das Gemenge im Gegentheil viel Sauerstoff, so geschieht die Verbrennung immer leicht und die Analyse ist genau, vorausgesetzt, dafs man einen Ueberschufs von Wasserstoff zugesetzt hat. Wenn man aber die Zusammensetzung des Gases nicht annähernd kennt, so kommt es zuweilen vor, dafs man eine so grofse Menge von Wasserstoff zuzusetzen genöthigt ist, dafs man dieselbe nicht mehr messen kann, wenn man das Gas auf das nämliche Volum bringt, weil die das Gleichgewicht haltende Quecksilbersäule das obere Ende der Röhre *cd* übersteigen würde. Es ist wahr, man könnte diesen Uebelstand durch die Analyse einer kleineren Gasmenge vermeiden, aber man kann dieselbe fortsetzen, indem man das mit Wasserstoff gemengte Gas auf ein tiefer liegendes Merkzeichen γ einstehen läfst. Man läfst hierauf den Funken durchschlagen, nachdem man zuvor das Gas nahezu mit dem äufseren Druck in's Gleichgewicht gebracht hat und mifst die Elasticität des Rückstandes entweder in dem Niveau α, oder in dem Niveau γ. Durch Rechnung kann man leicht, nachdem man mit dem Apparate eine neue Messung angestellt hat, die Elasticitäten der Gasmengen bestimmen, welche stattfinden würden, im Falle statt auf dem Niveau γ, die Gase stets auf dem Niveau α geblieben wären. Es kommt häufig vor, dafs der bei der Verbrennung verbleibende Gasrückstand, sowohl auf dem Niveau α als auf γ eingestellt, mittelst der Röhre *cd* mefsbare Elasticitäten besitzt. Verhielte es sich nicht so, so würde man einen Theil des Gases

austreiben und etwas atmosphärische Luft eintreten lassen, damit diese Bedingung erfüllt sey. Es seyen H' und H'' die demselben Gas an den Merkzeichen α und γ zukommenden Elasticitäten; H die Spannkraft der Mischung des Gases mit Wasserstoff, welche an dem Merkzeichen γ eingestellt werden mufste; x die Elasticität, welche dieses Gas an dem Merkzeichen α zeigen würde; man hat offenbar $x = H \cdot \frac{H'}{H''}$. Häufig begegnet man dem umgekehrten Mifsstand: der Rückstand ist zu gering, um an dem Merkzeichen α gemessen werden zu können; man mifst ihn in diesem Falle an einem höheren Merkzeichen und bestimmt durch eine der vorhergehenden ähnliche Rechnung die dem Gas an dem Merkzeichen α zukommende Elasticität.

Diese Schwierigkeit läfst sich noch auf andere Weise umgehen. Nachdem man den zu kleinen Rückstand in den Arbeitsraum zurückgebracht hat, bringt man in die Mefsröhre eine gewisse Menge Luft, deren Spannkraft an dem Merkzeichen α man genau mifst; hierauf treibt man das Gas aus dem Arbeitsraum in die Mefsröhre zurück und bestimmt die dadurch bewirkte Zunahme der Elasticität.

Im Falle die in der Mischung enthaltene Stickstoffmenge sehr gering ist und man keinen grofsen Ueberschufs an Wasserstoff zugesetzt hat, so kann es geschehen, dafs der Rückstand der Verbrennung nur gemessen werden kann, wenn er auf ein sehr kleines Volum gebracht wird. In diesem Falle ist es, wenn man eine grofse Genauigkeit erreichen will, passend, diese Analyse nur als annähernd zu betrachten und eine neue anzustellen, in welcher man eine gröfsere Menge von Wasserstoff anwendet.

Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff. Zur Analyse desselben verbrennt man es in dem Eudiometer mit überschüssigem Sauerstoff; das Volum des Wasserstoffs beträgt $\frac{2}{3}$ von

dem verschwundenen Volum. Es ist nothwendig Acht zu haben, dafs das Volum des Knallgases nicht mehr als 0,8 von dem nach der Verbrennung bleibenden Gas ausmache, weil sich sonst salpetersaures Quecksilberoxydul bilden würde (S. 149). Dieser Umstand läfst sich durch Vermehrung der Sauerstoffmenge immer leicht vermeiden, da ein Ueberschufs hiervon der Genauigkeit der Analyse nicht schadet. Man kann auch die Verbrennung zweimal machen. Man setzt zuerst eine unzureichende Menge von Sauerstoff zu, die man genau mifst, läfst den Funken durchschlagen und mifst den Rückstand. Man bringt nun Sauerstoff im Ueberschufs hinzu, mifst ihn genau und wiederholt die Verbrennung. Es ist immer passend in dieser Weise zu verfahren, wenn das Gas nur sehr wenig Stickstoff enthält, weil man in diesem Falle genöthigt ist, einen grofsen Ueberschufs an Sauerstoff zuzusetzen, um den Rückstand nach der Verbrennung messen zu können. Um den Rückstand zu vermehren, kann man auch dem zu analysirenden Gemenge atmosphärische Luft beimischen, die man genau mifst; hierauf Sauerstoff, um einen Ueberschufs von diesem Gas zu haben.

Ist im Gegentheil die Menge des Wasserstoffs sehr gering, so erhält man nach dem Zufügen von Sauerstoff ein nicht explodirbares Gemenge. Um eine vollständige Verbrennung zu erhalten, setzt man Knallgas zu.

Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff. Nachdem man die Gase im Eudiometer gemessen hat, läfst man den Funken durchschlagen; $\frac{2}{3}$ von dem verschwundenen Volum sind Wasserstoff, $\frac{1}{3}$ Sauerstoff. Das rückständige Gas ist Wasserstoff oder Sauerstoff und man braucht daher nur die Natur desselben zu bestimmen. Wäre dieser Rückstand zu klein, als dafs man ihn messen könnte, so müfste man, nachdem man die Natur desselben bestimmt hat, eine zweite Analyse machen, wobei man der Mischung einen Ueberschufs des einen oder des anderen Gases zusetzen würde, um den Rückstand genau zu messen,

oder man könnte den (S. 159) beschriebenen Kunstgriff anwenden.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Diese Mischung wird wie die vorhergehende analysirt, mit dem Unterschiede, dafs nach der ersten Verbrennung und nachdem man sich versichert hat, ob Sauerstoff oder Wasserstoff im Rückstande geblieben ist, man einen Ueberschufs des fehlenden Gases hinzubringt und von Neuem verbrennt, wobei, wenn es nöthig ist, Knallgas zugesetzt wird. Man wendet ferner dieselben Vorsichtsmafsregeln, wie bei der Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff an und mufs aufserdem Acht haben, dafs das Volum des Knallgases nie mehr als 0,8 von dem nach der Verbrennung bleibenden Rückstande bilde; sonst wird Stickstoff oxydirt. Man kann diesen Uebelstand durch Zusatz einer gewissen Menge atmosphärischer Luft, die man in Rechnung bringt, stets vermeiden.

Gemenge von Sauerstoff und Kohlenoxyd. Man läfst den electrischen Funken durchschlagen und mifst den Rückstand, welchen man hierauf in den Arbeitsraum zurücktreibt, worin durch Kalilauge die gebildete Kohlensäure absorbirt wird. Es braucht nun 1 Vol. Kohlenoxyd, ½ Vol. Sauerstoff zur Bildung von 1 Vol. Kohlensäure. Das gesuchte Volum des Kohlenoxyds ist daher genau gleich dem Volum der entstandenen Kohlensäure; auch ist dasselbe doppelt so grofs, als die durch Verbrennung bewirkte Volumverminderung. Ist die Menge des Kohlenoxyds nur klein, so findet eine unvollständige oder gar keine Verbrennung Statt; man mufs alsdann Knallgas zusetzen. Der Zusatz dieses Gases ist in allen Fällen nützlich, weil die beim Verbrennen des Kohlenoxyds entwickelte Wärme nicht sehr grofs ist, wodurch die Verbrennung häufig unvollständig wird.

Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxydgas. Man setzt zu diesem einen Ueberschufs von Sauerstoff, den man genau mifst,

hierauf Knallgas und läfst detoniren; das Volum des Kohlenoxydgases ist das doppelte des bei der Verbrennung verschwundenen Volums, und gleich dem Volum der gebildeten Kohlensäure, welche man durch Absorption mittelst Kali genau bestimmt. Man mufs hierbei nur Acht haben, dafs das brennbare Gas im Verhältnifs zu dem unveränderlichen Gas nicht in so grofser Menge vorhanden sey, dafs Stickstoff oxydirt werden könnte. Dieser Uebelstand ist nicht wohl zu fürchten, ausgenommen, wenn man viel Knallgas zugesetzt hat, weil nur dann die Temperatur genug steigt, um eine reichliche Verflüchtigung von Quecksilber zu bewirken. Man vermeidet diefs in allen Fällen durch Zufügen einer passenden Menge atmosphärischer Luft, welche man bei der Berechnung berücksichtigt.

Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Zu *einem* Volum einer derartigen Mischung setzt man etwas mehr als *ein* Volum Sauerstoff, läfst detoniren und bemerkt sich die Volumverminderung m; endlich nimmt man die Kohlensäure durch Kali weg. Es sey n das Volum der hierbei gefundenen Kohlensäure, x die Menge von Wasserstoff, z die von Kohlenoxydgas. Der Wasserstoff verzehrt beim Verbrennen sein halbes Volum Sauerstoff, wegen der Verbrennung des Wasserstoffs findet also eine Volumverminderung von $\frac{3}{2}\,x$ Statt; Kohlenoxyd verbraucht sein halbes Volum Sauerstoff und erzeugt sein gleiches Volum Kohlensäure; die durch dieses Gas bewirkte Volumabnahme beträgt also $\frac{1}{2}\,z$; man hat hiernach:

$$\frac{3}{2}\,x + \frac{1}{2}\,z = m;\ z = n;\ \text{folglich}\ x = \frac{2\,m - n}{3}.$$

Man mufs eine beträchtliche Menge von Sauerstoff zusetzen, damit nach der Explosion noch eine zur genauen Messung hinreichende Gasmenge vorhanden sey. Enthielte das ursprüngliche Gemenge sehr wenig Wasserstoff, so thäte man gut daran, nach der Verbrennung Knallgas einzubringen und nochmals

detoniren zu lassen, um der vollständigen Verbrennung des Kohlenoxydgases sicher zu seyn.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Enthält diese Mischung viel Stickstoff, wenig Kohlenoxyd und eine zur Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlensäure mehr als hinreichende Sauerstoffmenge, so bringt man Knallgas hinzu und läfst detoniren. Es sey *m* die durch die Verbrennung bewirkte Volumabnahme; man bestimmt das Volum *n* der gebildeten Kohlensäure. Ist nun V das ursprüngliche Gasvolum, *y* das Volum des Sauerstoffs, *z* das des Kohlenoxyds, *u* das des Stickstoffs, so hat man zuerst folgende zwei Gleichungen:

$$z = n; \quad \frac{z}{2} = m; \text{ folglich } n = 2\,m,$$

welche beide für *z* denselben Werth geben müssen; woraus sich ergeben wird, dafs wirklich Kohlenoxyd im Gemenge vorhanden war.

Man bringt nun einen Ueberschufs von Wasserstoff und wenn man annimmt, dafs wenig Sauerstoff übrig blieb, eine gewisse Menge Knallgas hinzu; es sey *m'* die durch Verbrennung bewirkte neue Volumabnahme; es ist nun:

$$y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3}; \quad u = V - y - z = V - \tfrac{3}{2}\,n - \frac{m'}{3}.$$

Wenn im Verhältnifs zum Sauerstoff mehr Kohlenoxyd vorhanden ist, so setzt man sogleich einen Ueberschufs von Sauerstoff *a* zu und erhält dadurch, wenn dieselben Bezeichnungen beibehalten werden:

$$z = n; \quad z = 2\,m; \quad y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3} - a; \quad u = V - 3m - \frac{m'}{3} + a.$$

Wenn der Stickstoff in sehr kleiner Menge vorhanden ist, so müfste man, im Falle Kohlenoxyd vorherrscht, bei der ersten Verbrennung eine grofse Menge von Sauerstoff zusetzen und bei der zweiten Verbrennung einen grofsen Ueberschufs an Wasserstoff, damit nach jeder derselben ein mittelst des Appa-

rates genau meſsbarer Rückstand bliebe. Scheint eine oder die andere Verbrennung schwach zu seyn, so muſs man Knallgas zusetzen und sich überzeugen, daſs durch eine neue Explosion das Volum sich nicht ändert.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd. Bei dieser Mischung können sich verschiedene Fälle darbieten, je nachdem das eine oder das andere Gas vorwiegt. Wir nehmen zuerst an, daſs der Sauerstoff in gröſserer Menge vorhanden ist, als Wasserstoff und Kohlenoxyd zur vollständigen Verbrennung bedürfen; man verbrennt unmittelbar durch den Funken, im Falle die brennbare Mischung im Verhältniſs zur nicht brennbaren in ansehnlicher Menge vorhanden ist; wäre dieſs nicht der Fall, so würde man vorher Knallgas zusetzen. Es sey m das bei der Explosion verschwundene Gasvolum, x das Volum des Wasserstoffs; behalten wir endlich für die anderen Gase dieselben Bezeichnungen wie oben bei, so ist: $m = \frac{3}{2} x + \frac{1}{2} z$. Man nimmt die Kohlensäure durch Kali weg; es verschwindet das Volum n; es ist nun $z = n$. Jetzt bringt man einen Ueberschuſs von Wasserstoff hinzu, läſst detoniren und beobachtet die neue Volumabnahme m'; woraus:

$$y = \frac{m'}{3} + \frac{z}{2} + \frac{x}{2}; \text{ endlich } u = V - x - y - z.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$x = \frac{2m - n}{3}; \; y = \frac{m + m' + n}{3}; \; z = n; \; u = V - \frac{3m + m' + 3n}{3}.$$

Die Menge u kann man controliren, indem man den letzten Gasrückstand, welcher nur Sauerstoff und Stickstoff enthält, mit einem Ueberschuſs von Wasserstoff detoniren läſst *).

Im Falle die Menge des Sauerstoffs zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenoxyds nicht ausreicht, so setzt man eine gewisse Menge a davon zu und betrachtet nun

*) Hier scheint Sauerstoff und Wasserstoff verwechselt zu seyn. d. R.

das neue Gemenge als dasjenige, um dessen Analyse es sich handle; die Gleichungen des vorhergehenden Falles lassen sich daher anwenden und man braucht zu Ende der Analyse von dem Sauerstoff y nur die zugesetzte Menge a abzuziehen.

Ist endlich der Stickstoff in sehr kleiner Menge vorhanden, so verfährt man in der nämlichen Weise; es reicht hin, vor jeder Verbrennung einen ziemlich grofsen Ueberschufs des Gases zuzusetzen, welches übrig bleibt, damit dieser Rückstand hinreichend grofs ist, um genau und leicht in dem Apparate gemessen werden zu können. Man kann in diesem Falle auch eine gewisse Menge atmosphärische Luft zusetzen, die man bei dem Endresultat in Rechnung bringt.

Gemenge von Sauerstoff und Sumpfgas. Wir nehmen an, die Menge des Sauerstoffs sey zur vollständigen Verbrennung mehr als hinreichend; wäre diefs nicht der Fall, so würde man eine Sauerstoffmenge a zusetzen und dieselbe später in Rechnung bringen. Man läfst den electrischen Funken durchschlagen. m stelle die bewirkte Volumverminderung dar; man bestimmt ferner die Absorption n durch Kali.

1 Vol. Sumpfgas verzehrt 2 Vol. Sauerstoff und erzeugt 1 Vol. Kohlensäure. Es sey v das Volum des Sumpfgases; man hat nun: $2\,v = m$; $v = n$. Diese beiden Gleichungen müssen für v denselben Werth geben, wenn das Gas in der That Sumpfgas ist.

Gemenge von Wasserstoff und Sumpfgas. Dieser Mischung setzt man einen grofsen Ueberschufs an Sauerstoff zu, damit nach der Verbrennung und der Absorption der Kohlensäure ein in dem Apparate genau mefsbares Volum übrig bleibe. Man läfst den Funken durchschlagen und beobachtet die Volumabnahme m; hierauf absorbirt man die Kohlensäure durch Kali. Bezeichnen wir immer den Wasserstoff durch x, das Sumpfgas durch v und die gebildete Kohlensäure durch n, so ist:

$\frac{3}{2}$ x + 2 v = m; v = n; woraus: $x = \frac{2\,m - 4\,n}{3}$ und als Controle: V = x + v.

Man erhält eine andere Controle, wenn man die bei der Verbrennung verbrauchte Sauerstoffmenge *a* bestimmt. Man hat dann: $\frac{x}{2} + 2\,v = a$, und hieraus die Bedingungsgleichung: $V + a = m + n$, die aufserdem für alle Kohlenwasserstoffe, die Mischung derselben mit Wasserstoff, für Gemenge von Wasserstoff mit Kohlenoxyd und folglich für alle Gemenge dieser verschiedenen Gase gilt.

Gemenge von Kohlenoxyd und Sumpfgas. Man verbrennt dasselbe mit einem grofsen Ueberschufs von Sauerstoff, um das zuletzt übrig bleibende Gas genau messen zu können; man bemerkt sich die Volumverminderung *m* und constatirt durch Kali, dafs sich eine Menge *n* von Kohlensäure gebildet hat. Wenn *z* und *v* ihre Bezeichnung wie früher behalten, so ist: $\frac{z}{2} + 2v = m$; $z + v = n$ und hieraus: $z = \frac{4\,n - 2\,m}{3}$ $v = \frac{2\,m - n}{3}$ und als Controle: V = z + v. Bestimmt man die Menge *a* des verschwundenen Sauerstoffs, so ist: $\frac{z}{2} + 2\,v = a$ und endlich: $V + a = m + n$.

Man kann diesem Gemenge auch ein gewisses Volum *k* atmosphärischer Luft zusetzen, und hierauf einen Ueberschufs von Sauerstoff, wobei man die Verhältnisse vermeidet, unter welchen Stickstoff oxydirt wird; erstere Methode ist aber vorzuziehen.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Sumpfgas. Man bringt hierzu ein Volum Sauerstoff *b*, damit dieser im Ueberschufs vorhanden sey und läfst detoniren; man beobachtet die Volumabnahme *m*, bestimmt die Menge der entstandenen Kohlen-

säure *n*. Behält man die Bezeichnungen bei, so ist: $2\,v = m$; $v = n$; $V = y + v + u$. Man bestimmt hierauf durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff, die in dem Rückstande vorhandene Sauerstoffmenge y'. Drückt m' die bei dieser Verbrennung stattfindende Volumabnahme aus, so ist: $y' = \frac{m'}{3}$. Man hat ferner für die Menge a des bei der ersten Verbrennung verzehrten Sauerstoffs: $2\,v = a$ und folglich: $y = a + y' - b = a + \frac{m'}{3} - b$; woraus sich ableitet:

$$V = \frac{m}{2} = n;\ y = a + \frac{m'}{3} - b;\ u = V + b - a - \frac{m'}{3} - m.$$

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Sumpfgas. Diese Mischung kommt bei den Respirationsgasen häufig vor; der Stickstoff herrscht alsdann vor und der Sauerstoff findet sich in weit gröfserer Menge, als zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Gase erforderlich ist, aber das Gemenge ist nicht verbrennbar. Man setzt daher Knallgas zu und beobachtet die stattfindende Volumverminderung *m*. Man bestimmt hierauf die Menge der gebildeten Kohlensäure *n*. Diese beiden ersten Operationen geben: $\frac{3}{2}\,x + 2\,v = m$; $v = n$, woraus $x = \frac{2\,m - 4\,n}{3}$.

Die Menge y' des bei dieser Verbrennung verzehrten Sauerstoffs ist: $y' = \frac{x}{2} + 2\,v = \frac{m + 4\,n}{3}$. Nach diesen Operationen bleibt eine Mischung von y'' Sauerstoff und *u* Stickstoff auf das erste Volum bezogen, die man wie früher (S. 157) analysirt. Die ganze Menge des in der Mischung enthaltenen Sauerstoffs beträgt $y = y' + y''$.

Zur gröfseren Sicherheit bestimmt man durch Absorptionsmittel in einer anderen Portion des ursprünglichen Gases den Totalgehalt des Sauerstoffs *y*. Man erhält hierdurch eine Con-

trole, welche zeigt, dafs der verbrennbare Theil des Gemenges wirklich aus Wasserstoff und Sumpfgas besteht.

Wäre der in der Mischung enthaltene Sauerstoff zur vollständigen Absorption des Wasserstoffs und des Sumpfgases nicht ausreichend, so würde man eine gewisse Menge von Sauerstoff *a* zusetzen, die man bei Beendigung des Versuchs in Rechnung zöge und man würde mit der neuen Mischung auf die angegebene Weise verfahren.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas. Auch hier nehmen wir an, dafs die Sauerstoffmenge zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Gase ausreiche, da im anderen Falle man eine genügende Menge Sauerstoff zusetzen und das neue Gemenge als das ursprüngliche Gas betrachten würde.

Man läfst das Gas im Eudiometer entweder für sich, oder nach Zusatz von Knallgas detoniren, bemerkt die Abnahme *m*, bestimmt hierauf die Menge der entstandenen Kohlensäure *n* und hat hiernach : $\frac{z}{2} + \frac{3}{2} x + 2 v = m$ (1); $z + v = n$ (2); $y' = \frac{z}{2} + \frac{x}{2} + 2 v$ (3). Das übrigbleibende Gas besteht nur aus Sauerstoff und Stickstoff, deren Mengen *u* und y'' man bestimmt, die man von jetzt an als bekannt betrachten kann. Endlich mifst man durch Absorptionsmittel die vorhandene ganze Sauerstoffmenge *y* und hat hiernach: $y' = y - y''$ (4). Die Gleichungen (1), (2), (3) genügen zur Berechnung von *x*, *z* und *v*, die noch zu bestimmen waren; sie geben: $x = m - y'$; $v = y' - \frac{m + n}{3}$; $z = \frac{m + 4 n}{3} - y'$.

Gemenge von Sauerstoff und ölbildendem Gas. Enthält diese Mischung nicht genug Sauerstoff, so setzt man soviel zu, dafs nach der Explosion und der Absorption der Kohlensäure durch Kali ein zur genauen Messung hinreichend grofser Rück-

stand von Sauerstoff bleibt. Es ist ferner nothwendig, dafs die Mischung eine ansehnliche Menge unwirksamen Gases enthalte, weil sonst durch die Heftigkeit der Explosion das Eudiometer leicht zerschmettert werden könnte. Ist die Menge des Kohlenwasserstoffs sehr bedeutend, so ist es vorzuziehen, zuerst in dem Apparate eine gewisse Menge atmosphärischer Luft abzumessen, hierauf das zu analysirende Gas hinzuzubringen und aufserdem noch, wenn es nöthig ist, eine gewisse Menge von Sauerstoff, die indessen zur vollständigen Verbrennung des brennbaren Gases unzureichend ist. Nach vollendeter Explosion, die weit weniger heftig, als bei der vollständigen Verbrennung ist, bringt man einen Ueberschufs von Sauerstoff hinzu, den man genau mifst, und entzündet das Gemenge von Neuem; war diese Verbrennung schwach, so gebietet die Vorsicht nach Zusatz von Knallgas nochmals den Funken durchschlagen zu lassen. Es sey *m* das bei den wiederholten Verbrennungen verschwundene Volum, *n* das Volum der von Kali absorbirten Kohlensäure. 1 Vol. ölbildendes Gas verbraucht 3 Vol. Sauerstoff und erzeugt 2 Vol. Kohlensäure; drückt *w* das Volum des ölbildenden Gases aus, so ist: $2w = m$; $2w = n$, folglich $m = n$.

Bei dem letzten Verfahren lauft man weniger Gefahr das Eudiometer zu zersprengen; die Oxydation des Stickstoffs wird leicht vermieden, da sie nur bei der zweiten Verbrennung stattfinden könnte, und diese entwickelt im Allgemeinen wenig Wärme.

Gemenge von Wasserstoff und ölbildendem Gas. Zur Analyse einer solchen Mischung genügt es, im Falle das ölbildende Gas in geringer Menge vorhanden ist, einen grofsen Ueberschufs von Sauerstoff hinzuzubringen und die Volumabnahme nach der Verbrennung, sowie die entstandene Kohlensäure zu messen. Man hat nur die Vorsicht anzuwenden, genug Sauerstoff anzuwenden, damit der letzte Gasrückstand gemessen werden

kann. Es ist alsdann: $\frac{3}{2}$ x + 2 w. = m; 2 w = n und hieraus: $w = \frac{n}{2}$; $x = \frac{2}{3}(m - n)$.

Wenn das ölbildende Gas in sehr grofser Menge vorhanden ist, wird man besser die Verbrennung in zwei Abschnitten und unter Zusatz von atmosphärischer Luft vornehmen. In diesem Falle mifst man zuerst eine gewisse Menge atmosphärischer Luft ab, bringt hierzu das zu analysirende Gas, welches man genau mifst, und endlich soviel Sauerstoff, dafs derselbe nebst dem Sauerstoff der zugesetzten atmosphärischen Luft zur vollständigen Verbrennung nicht ausreiche. Man läfst den electrischen Funken durchschlagen und giebt nun einen Ueberschufs von Sauerstoff, wenn man es für nützlich hält aufserdem noch Knallgas hinzu, und entzündet das Gemenge zum zweiten Mal.

Man erhält eine Controle der Analyse, wenn man die Menge des übrigbleibenden Sauerstoffs bestimmt. Man weifs dann die ganze Menge des verzehrten Sauerstoffs *y* und hat somit die Gleichung: $y = \frac{x}{2} + 3\,w$. Diese Controle ist in allen Fällen nützlich; sie ist nothwendig, im Falle man nicht sicher ist, dafs das Gasgemenge nur aus Wasserstoff und ölbildendem Gas bestand.

Mischung von Kohlenoxyd und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht in derselben Weise, wie in dem vorhergehenden Falle, und mit ähnlichen Vorsichtsmaafsregeln. Die Verhältnisse beider Gase sind: $\frac{z}{2} + 2\,w = m$; $z + 2\,w = n$; hieraus: $z = 2\,(n - m)$; $w = m - \frac{n}{2}$.

Stellt *a* das Volum des verbrauchten Sauerstoffs dar, so hat man noch folgende Gleichungen: $z + w = V$; $\frac{z}{2} + 3\,w = a$, woraus: $V + a = m + n$.

Gemenge von Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse wird wie in den vorhergehenden Fällen ausgeführt. Man hat die Gleichungen : $2\,v + 2\,w = m$; $v + 2\,w = n$, woraus: $z = 2\,(n - m)$; $w = \frac{2\,m - n}{2}$, wozu noch folgende Gleichungen kommen, die man aus der Controle gewinnt: $v + w = V$ $2\,v + 3\,w = a$, woraus : $V + a = m + n$.

Gemenge von Wasserstoff, ölbildendem Gas und Sumpfgas. Die Analyse geschieht wie in dem vorhergehenden Falle, nur muſs man auſserdem noch das Volum des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs (a) bestimmen. Es ist dann: $\frac{3}{2}\,x + 2\,v + 2\,w = m$; $v + 2\,w = n$; $\frac{x}{2} + 2\,v + 3\,w = a$, woraus: $x = 2\,(m + 2\,n - 2\,a)$; $v = 6\,a - 7\,n - 2\,m$; $w = m + 4\,n - 3\,a$. Es bleibt nur die einzige Controle : $V = x + v + w$, welche sich indessen auf die Bedingungsgleichung : $V + a = m + n$ reducirt.

Gemenge von Sauerstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse wird wie in den vorhergehenden Fällen ausgeführt; es ist: $2\,v + 2\,w = m$; $v + 2\,w = n$; $y + v + w = V$, woraus : $v = m - n$; $w = \frac{2\,n - m}{2}$ $y = V - \frac{m}{2}$.

Durch Bestimmung der zur Verbrennung verbrauchten Menge a des zugesetzten Sauerstoffs erhält man eine Controle, nämlich : $2\,v + 3\,w = a + y$, aber diese giebt die Bedingungsgleichung : $V + a = m + n$.

Gemenge von Stickstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht wie früher; man hat die Gleichungen : $2\,v + 2\,w = m$; $v + 2\,w = n$; $u + v + w = V$, woraus: $v = m - n$; $w = \frac{2\,n - m}{2}$; $u = V - \frac{m}{2}$; hierzu kommt die Controle : $2\,v + 3\,w = a$, die sich reducirt auf : $V + a = m + n + u$.

Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht in derselben Weise, nur mufs man Sorge tragen, nach Beendigung des Versuchs die bei den Verbrennungen verschwundene Sauerstoffmenge a zu bestimmen: $2v + 2w = m$; $v + 2w = n$; $2v + 3w - y = a$; $y + u + v + w = V$; hieraus: $v = m - n$; $w = \frac{2n - m}{2}$ $y = \frac{1}{2}m + n - a$; $u = V + a - m - n$.

Die eudiometrische Analyse liefert keine Controle; man kann indessen die Menge y durch Absorptionsmittel bestimmen.

Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Auch diese Analyse wird wie vorher ausgeführt; (1) $\frac{3}{2}x + 2v + 2w = m$; (2) $v + 2w = n$; (3) $\frac{1}{2}x + 2v + 3w - y = a$; (4) $x + y + v + w = V$.

Diese 4 Gleichungen reichen zur Bestimmung der 4 Unbekannten nicht aus, da, wie man leicht sieht, eine derselben eine Folgerung aus den 3 übrigen ist. Addirt man in der That (3) und (4), so erhält man: $\frac{3}{2}x + 3v + 4w = V + a$ und diese Gleichung giebt mit (2) $\frac{3}{2}x + 2v + 2w = V + a - n$. Man hat demnach, in Folge der chemischen Zusammensetzung der gemengten Gase, die Bedingungsgleichung: $V + a - n = m$ oder $V + a = m + n$, durch welche die Gleichung (1) sich aus den drei übrigen ableitet.

Um die Aufgabe zu lösen, mufs man die Sauerstoffmenge y direct durch Absorptionsmittel bestimmen; es ergeben sich alsdann die drei anderen Unbekannten aus obigen Gleichungen: $x = 2(m + 2n - 2a - 2y)$; $v = 6a + 6y - 7n - 2m$; $w = m + 4n - 3a - 3y$.

Gemenge von Sauerstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Die Analyse geschieht wie früher; man hat: $\frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$; $\frac{1}{2}z + 2v + 3w - y = a$; $z + y + v + w = V$. Diese 4 Gleichungen genügen nicht zur Bestimmung der Unbekannten, weil

die Bedingungsgleichung in ihnen enthalten ist. Man mufs die Sauerstoffmenge y durch Absorptionsmethoden bestimmen und erhält hiernach: $w = a + y - m$; $z = \frac{2}{3}(2n + m - 2a - 2y)$ $v = \frac{1}{3}(4m - n - 2a - 2y)$.

Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Wenn die Analyse wie früher ausgeführt und der Sauerstoffgehalt $y = b$ durch Absorptionsmittel direct bestimmt wird, endlich die zur Verbrennung verbrauchte Gesammtmenge a' des Sauerstoffs gemessen wird, so hat man die Gleichungen: $\frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$ $\frac{1}{2}z + 2v + 3w = a'$; $z + y + u + v + w = V$, woraus sich ergiebt: $y = b$; $z = \frac{2}{3}(m + 2n - 2a')$; $v = \frac{1}{3}(4m - n - 2a')$; $w = a' - m$; $u = V - b + a' - (m + n)$. Die eudiometrische Analyse liefert keine Controle.

Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Man führt die Analyse wie früher aus, bestimmt den Sauerstoff $y = b$ durch Absorptionsmittel und endlich die verbrauchte Sauerstoffmenge a' und hat sonach die Gleichungen: $\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$; $\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 3w = a'$; $x + z + v + w = V - b$. Diese vier Gleichungen genügen nicht zur Bestimmung der 4 Unbekannten, weil in ihnen die Bedingungsgleichung: $m + n = V - b + a'$ enthalten ist.

Man mufs demnach durch den Versuch eine neue Beziehung zwischen den Unbekannten ermitteln. Durch genaue Bestimmung der Dichtigkeit D des Gemenges würde man eine solche erhalten. Bezeichnet man durch d_x, d_y, d_z, d_v, d_w die respectiven Dichtigkeiten des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Kohlenoxyds, Sumpfgases und ölbildenden Gases, so hat man die Gleichung:

$$D = xd_x + yd_y + zd_z + vd_v + wd_w;$$

welche nebst den vier übrigen die Lösung der Aufgabe *algebraisch* möglich macht.

Man kann auch eine bestimmte Menge des Gasgemenges

mit Kupferoxyd verbrennen und das gebildete Wasser wägen, wobei man den Apparat so herrichten könnte, wie diefs einer von uns beschrieben hat (Cours élémentaire de Chimie par M. V. Regnault, 2e édition, T. IV, §. 1214). Drückt p das Gewicht des erhaltenen Wassers aus, W das Volum des mit Kupferoxyd verbrannten Gases, t und H die Temperatur und Spannung desselben in dem Momente seiner Messung, so ist das Gewicht des verbrannten Gases :

$$W \,.\, 0{,}001293 \,.\, D \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367\, t} \,.\, \frac{H}{760}.$$

Ist andererseits U das constante Volum, auf welches man bei der eudiometrischen Analyse das Gas brachte, ϑ die gleichfalls constante Temperatur des umgebenden Wassers, V die Elasticität des ursprünglichen Gases, so ist das Gewicht desselben:

$$U \,.\, 0{,}001293 \,.\, D \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367\, \vartheta} \,.\, \frac{V}{760}.$$

Bezeichnet π das Gewicht an Wasser, welches dieses Gas bei seiner vollständigen Verbrennung geben würde, so ist :

$$\pi : p = \frac{U \,.\, 0{,}001293 \,.\, D}{1 + 0{,}00367\, \vartheta} \,.\, \frac{V}{760} : \frac{W \,.\, 0{,}001293 \,.\, D}{1 + 0{,}00367\, t} \,.\, \frac{H}{760},$$

oder $\pi : p = \dfrac{U \,.\, V}{1 + 0{,}00367\, \vartheta} : \dfrac{W \,.\, H}{1 + 0{,}00367\, t}$, woraus :

$$\pi = p \,.\, \frac{U}{W} \,.\, \frac{1 + 0{,}00367\, t}{1 + 0{,}00367\, \vartheta} \,.\, \frac{V}{H}.$$

Das Gewicht desselben Wassers ist aber ferner ausgedrückt durch :

$$U \,.\, 0{,}001293 \,.\, 0{,}622 \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367\, \vartheta} \,.\, \frac{\frac{3}{2}\, x + v + w}{760};$$ woraus :

$$\frac{3}{2}\, x + v + w = \frac{\pi \,.\, 760 \,.\, (1 + 0{,}00367\, \vartheta)}{U \,.\, 0{,}001293 \,.\, 0{,}622}.$$

Es ist dieses die neue Gleichung, welche man in die Rechnung einführen kann.

Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendem Gas. Es ist diefs die zusammengesetzteste Mischung, welche wir in Betracht zu ziehen haben. Die eudiometrische Analyse wird, wie erwähnt, ausgeführt; man bestimmt den Sauerstoff b = y direct durch Absorptionsmittel; endlich verbrennt man eine gewisse Menge des Gases mit Kupferoxyd und wägt das gebildete Wasser. Man kann auch die bei dieser Verbrennung gebildete Kohlensäuremenge aufsammeln und wägen. Man erhält hierdurch zwar keine neue Gleichung, aber doch eine Controle der bei der eudiometrischen Analyse gefundenen Kohlensäuremenge *n*. Man hat hiernach folgende Gleichungen: $y = b$; $\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 2w = m$; $z + v + 2w = n$; $\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}z + 2v + 3w = a'$; $x + z + u + v + w = V - b$; $\frac{3}{2}x + v + w = \frac{\pi \,.\, 760 \,.\, (1 + 0{,}00367\vartheta)}{U \,.\, 0{,}001293 \,.\, 0{,}622} = A$, wozu nach der Bestimmung der Dichtigkeit D noch kommen würde:

$$xd_x + yd_y + zd_z + ud_u + vd_v + wd_w = D.$$

Die Aufgabe ist hiernach *algebraisch* bestimmt. Im Falle jede der numerischen Bestimmungen sich mit *mathematischer* Genauigkeit ausführen liefse, so würden die durch die Rechnung gefundenen Werthe der Unbekannten *genau* seyn. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dafs sehr kleine Unterschiede in den Versuchszahlen b, m, n, *a'*, V, D und A *häufig* weit gröfsere Verschiedenheiten in den Werthen der Unbekannten bewirken; und wenn man gewisse, *passend gewählte* Annahmen in Betreff der Zusammensetzung des Gasgemenges macht, so bemerkt man, dafs bei Anwendung sehr wenig verschiedener Versuchsergebnisse aus den vorstehenden Formeln sich eine in weiten Grenzen schwankende Zusammensetzung ergiebt. Diese Bemerkung bezieht sich insbesondere auf die von der Dichtigkeit des Gasgemenges gelieferte Gleichung, weil dasselbe aus Gasen zusammengesetzt ist, deren respective Dich-

tigkeiten im Allgemeinen wenig verschieden sind. Es ist daher angemessen, diese Gleichung nur mit viel Umsicht anzuwenden.

Wir haben im Vorhergehenden angenommen, dafs man die Natur der einzelnen, das Gemenge bildenden Gase kenne; die Aufgabe wird weit schwieriger, wenn man diese Kenntnifs nicht besitzt. Am häufigsten gelangt man erst durch die Analyse selbst dazu; man mufs alsdann die gröfste Sorgfalt auf sie verwenden, sie mehrmals wiederholen und sich versichern, dafs den Bedingungsgleichungen, welche häufig die Versuchsdata verbinden und welche wir in den einzelnen Fällen angeführt haben, Genüge geschehe. Wären die Ergebnisse der Versuche *mathematisch genau*, so könnte man sogleich die den zusammengesetztesten Gemengen zukommenden Formeln anwenden, die Rechnung würde für die nicht vorhandenen Gase die Werthe = 0 liefern. Da aber diese Angaben kleine Fehler einschliefsen, so wird man gewöhnlich kleine Werthe für die nicht vorhandenen Gase finden. Der Experimentator mufs in diesem Falle mit vieler Sorgfalt diese kleinen Werthe discutiren und besonders die zwischen den Zahlenangaben vorhandenen Bedingungsgleichungen prüfen, um zu erkennen, ob diesen Gleichungen nicht Genüge geschehe, wenn er die Zahlenangaben zwischen den Fehlergrenzen, welche jeder Versuch mit sich bringt, variiren läfst. Man sollte auch keine der Analysen durch Absorptionsmittel vernachlässigen, die wir Seite 153 angegeben haben, wobei indessen immer die Fehler, welche jedes derartige Mittel durch seine Auflösungsfähigkeit des rückständigen Gases bewirken konnte, zu berücksichtigen ist. Ist man endlich im Besitze grofser Gasmengen, so kann man durch passend gewählte Versuche mit chemischen Reagentien, einiges Licht über die Natur der das Gemenge zusammensetzenden Gase erhalten.

Analyse des Gasgemenges, welches in unserer Glocke bei Beendigung des Respirationsversuchs enthalten ist. Das in

unserem Apparate zu Ende des Versuchs vorhandene Gas besteht aus Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und häufig einer kleinen Menge verbrennbaren Gases, welches bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser bildet. Manchmal ist dieses brennbare Gas reiner Wasserstoff und in diesem Falle kann über seine Natur kein Zweifel bleiben; am häufigsten entsteht aber bei der Verbrennung desselben neben Wasser auch Kohlensäure. Diesem Character allein nach zu urtheilen, könnte dieses Gas sowohl Sumpfgas oder ölbildendes Gas, als auch ein Gemenge eines dieser Gase mit Wasserstoff oder auch eine Mischung von Wasserstoff mit Kohlenoxyd seyn, oder es könnte endlich eine zusammengesetzte Mischung dieser verschiedenen Gase seyn. Wäre das brennbare Gas in beträchtlichem Verhältnifs beigemengt, so würden die Resultate der Analyse selbst die Frage entscheiden; aber gewöhnlich ist nur eine sehr geringe Menge davon da, und alsdann haben die unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler einen beträchtlichen Einflufs auf die Bedingungsgleichungen.

Wir haben angenommen, dafs das brennbare Gas aus wechselnden Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas bestand, wobei zuweilen das eine oder das andere dieser Gase in unbestimmbarer Menge vorhanden ist; die Gründe hierfür sind :

1) Wir haben häufig reines Wasserstoffgas gefunden, und gewöhnlich ist die Menge des Wasserstoffs gröfser als die mit dem Kohlenstoff im Sumpfgas verbundene Menge. Es ist hiernach nicht daran zu zweifeln, dafs die Thiere häufig freien Wasserstoff entwickeln. Diese Thatsache zeigt der Versuch 35 deutlich; sie ergiebt sich ferner aus dem Umstand, dafs mehrere Forscher ansehnliche Mengen von Wasserstoff in den Gasen der Eingeweide gefunden haben.

2) Bei der Verbrennung des brennbaren Gases wurde niemals Kohlensäure erhalten, ohne dafs gleichzeitig Wasser gebildet wurde; das Gas besteht daher nie aus reinem Kohlenoxyd.

3) Man hat bis jetzt noch niemals die Gegenwart von ölbildendem Gas in den bei der Zersetzung der vegetabilischen oder thierischen Substanzen entwickelten Gasen nachgewiesen, während das Sumpfgas sich stets in grofser Menge bildet.

4) Endlich wurde in allen Versuchen, in welchen Wasserstoff und Sumpfgas, beide in etwas ansehnlicher Menge vorhanden waren, das durch Verbrennung verschwundene Volum, das Volum der entstandenen Kohlensäure, sowie das Volum des hierbei verbrauchten Sauerstoffs in den einer Mischung von Wasserstoff und Sumpfgas zukommenden Verhältnissen gefunden.

Die Analyse des in unserem Apparate, nach der Respiration des Thieres in normaler Luft, bleibenden Gases geschah demnach in folgender Weise :

Man bewirkte zuerst die Absorption der Kohlensäure auf die Seite 137 angegebene Weise; hierauf brachte man zu dem Rückstand eine gewisse Menge von Knallgas und bewirkte die Detonation. Man mafs die Volumverminderung und bestimmte die Menge der gebildeten Kohlensäure; endlich fügte man Wasserstoff im Ueberschufs hinzu und bestimmte durch Verbrennung den übriggebliebenen Sauerstoff.

Der Leser wird sich leicht nach dem, was wir Seite 157 und 162 gesagt haben, eine Vorstellung von den Abänderungen machen, welche wir an dem Verfahren anbringen mufsten, im Falle die Respiration in einer sauerstoffreicheren Luft als die Atmosphäre, oder in einer aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildeten Luft stattfand.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft).

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen;

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London am 5. Nov. 1849).

V.

Ueber das Verhalten des Cyananilins gegen Säuren und Basen *).

Bei der Beschreibung der Cyananilinsalze habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, anzudeuten, wie leicht die Cyanbase durch die Einwirkung der Säuren zersetzt wird. Ich erwähnte, dafs unter diesen Verhältnissen wieder freies Anilin auftritt, allein ich hatte damals die übrigen Producte dieser Reaction noch keiner näheren Untersuchung unterworfen.

Um die Kenntnifs des Cyananilins zu vervollständigen, war es nöthig, das Studium dieser Zersetzungserscheinungen wieder aufzunehmen. Die bemerkenswerthen Resultate, welche inzwischen das Studium verschiedener anderer organischer Cyanverbindungen geliefert hatte und die Hoffnung für die ziemlich ungewöhnliche Zusammensetzung des Cyananilins neue Belege zu gewinnen, mufsten mein Interesse diesem Gegenstande insbesondere zulenken.

Einwirkung verdünnter Säuren auf das Cyananilin. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst die Base aufserordentlich leicht; mit concentrirter Säure übergossen verwandelt sie sich alsbald in chlorwasserstoffsaures Salz, welches aber, wie viele Chloride, in starker Salzsäure unlöslich ist. Ich habe angegeben, dafs

---

*) Die früheren Abhandlungen s. Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 und 129; LXX, 129.

die beste Methode, das chlorwasserstoffsaure Salz darzustellen, darin besteht, eine frisch bereitete Cyananilinlösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit rauchender Salzsäure zu versetzen, wodurch das Salz sogleich als ein schuppig-krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird; ich habe ferner erwähnt, dafs man vergebens versucht, dieses Salz durch Eindampfen der Lösung in verdünnter Säure zu erhalten. Die Krystalle, welche man auf diese Weise gewinnt, enthalten kaum eine Spur von Cyananilin. Vorläufige Versuche deuteten sogleich die complicirte Natur des krystallinischen Absatzes an und eine genauere Untersuchung wies darin die Gegenwart von nicht weniger als fünf verschiedenen Verbindungen nach, welche nur mit Schwierigkeit von einander getrennt werden können.

Um diese Scheidung zu bewerkstelligen, wurde eine hinreichende Menge Cyananilins — etwa eine halbe Unze — in verdünter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit, welche alsbald eine tiefgelbe Farbe annahm, auf dem Wasserbade eingedampft. Die weifse Krystallmasse, welche sich bildet, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, worin sich ein beträchtlicher Theil löste, welcher leicht als ein Gemenge von *Chlorammonium* und *chlorwasserstoffsaurem Anilin* erkannt wurde. Die Lösung, welche in hohem Grade den eigenthümlichen Geruch besafs, den ich in früheren Theilen dieser Untersuchung mehrfach zu erwähnen Gelegenheit hatte, wurde sorgfältig auf Oxalsäure und Ameisensäure, die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure, geprüft; allein es liefs sich keine Spur dieser Säuren nachweisen.

Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wurde nunmehr wiederholt mit siedendem Wasser erschöpft, wodurch eine neue Scheidung bewirkt wurde, indem eine krystallinische Materie zurückblieb, während die Lösung beim Erkalten Krystalle absetzte, welche sich als ein Gemenge zweier Verbindungen erwiesen, verschieden von einander durch ihre ungleiche Lös-

lichkeit in Wasser. Die bei der Behandlung mit siedendem Wasser zurückbleibende Verbindung war schwach gefärbt; es erschien wünschenswerth, sie vor der Analyse weiter zu reinigen und da ich fand, dafs Alkohol sie nur schwierig löste, so bediente ich mich des Benzols, welches sich als ein besseres Lösungsmittel erwies — obgleich auch diese Flüssigkeit, selbst beim Sieden, nur wenig von der Verbindung aufnahm. Beim Abdampfen der Benzollösung schied sich die Substanz in glänzenden Schuppen aus, welche beim Waschen mit Alkohol vollkommen weifs wurden. Eine Probe der auf diese Weise gereinigten Krystalle wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

0,3446 Grm. Substanz gaben 0,8795 Kohlensäure und 0,1565 Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	69,60
Wasserstoff	5,04,

entsprechend der Formel des *Oxanilids* :

$$C_{12}\ H_6\ N,\ C_2\ O_2 = C_{14}\ H_6\ NO_2,$$

wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

			Theorie		Versuch
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	70,00	69,66
6	„	Wasserstoff	6	5,00	5,04
1	„	Stickstoff	14	11,66	„
2	„	Sauerstoff	16	13,34	„
1	„	Oxanilid	120	100,00.	

Das Verhalten der Substanz gegen die Alkalien mufste überdiefs jeden Zweifel über ihre Identität mit dem auf anderem Wege gewonnenen Oxanilid verbannen; mit Kali zum Sieden erhitzt, entwickelte sie Anilin, während oxalsaures Kali zurückblieb.

Die wässerige Lösung, welche von dem unreinen Oxanilid abfiltrirt worden war und aus welcher sich, wie erwähnt, ein

Krystallgemenge abgeschieden hatte, wurde nunmehr ohne vorherige Trennung der Krystalle auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Scheidung des so erhaltenen Gemisches gelang mittelst starken Alkohols, welcher einen gelblichen Rückstand hinterliefs, unlöslich in kaltem und nur schwierig in siedendem Wasser löslich. Die siedende Wasserlösung dieses Rückstandes wurde mittelst Thierkohle entfärbt; beim Erkalten setzte sich ein schneeweifses geruch- und geschmackloses Pulver ab, welches ohne Schwierigkeit für *Oxamid* erkannt wurde. Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers und die Leichtigkeit, mit welcher er sich, unter dem Einflusse von Säuren sowohl als Alkalien, in Oxalsäure und Ammoniak verwandelte, machten eine Analyse völlig überflüssig.

Noch war die Natur der durch siedenden Alkohol von dem Oxamid getrennten Verbindung zu ermitteln. Diese Alkohollösung setzte theilweise beim Erkalten, theilweise nach dem Concentriren, schneeweifse, haarartige, seidenglänzende Flocken ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sie gleichfalls löslich waren, wurden diese Flocken rein erhalten. Diese Verbindung löst sich auch in Aether; beim Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung, das Sublimat ist leicht und beweglich wie gefällte Kieselsäure.

Ich habe diesen Körper viermal dargestellt; jede Probe wurde verbrannt.

I. 0,2153 Grm. Substanz gaben 0,4693 Kohlensäure und 0,0980 Wasser.

II. 0,3767 Grm. Substanz gaben 0,8030 Kohlensäure und 0,1615 Wasser.

III. 0,4083 Grm. Substanz gaben 0,8706 Kohlensäure und 0,1781 Wasser.

IV. 0,3811 Grm. Substanz gaben 0,8124 Kohlensäure und 0,1676 Wasser.

V. 0,4573 Grm. Substanz *) gaben 0,5380 Platin.

*) Von derselben Bereitung als die Substanz zu Analyse IV.

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	59,45	58,13	58,15	58,13	„
Wasserstoff	5,05	4,76	4,84	4,88	„
Stickstoff	„	„	„	„	16,71.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_8\ H_4\ N\ O_2 \text{ oder } C_{16}\ H_8\ N_2\ O_4,$$

welche folgende Werthe verlangt :

			Theorie		Mittel der Versuche
16	Aeq.	Kohlenstoff	96	58,53	58,46
8	„	Wasserstoff	8	4,87	4,88
2	„	Stickstoff	28	17,07	16,71
4	„	Sauerstoff	32	19,53	„
			164	100,00.	

Es ist nicht zu verkennen, dafs das arithmetische Mittel der Analysen weit besser mit der Rechnung stimmt, als die einzelnen Versuche untereinander harmoniren. Allein diefs dürfte wohl in der langwierigen und mühevollen Reihe von Operationen, welche die Substanz vor der Analyse zu durchlaufen hatte, Entschuldigung finden. Die zu Analyse I. verwendete Probe enthielt wahrscheinlich noch etwas Oxanilid, während den zu den späteren Analysen verwendeten Substanzen eine kleine Menge Oxamid beigemengt gewesen seyn mag. Allein die Verhältnisse, unter denen sich dieser Körper bildet, so wie die Producte, in welche er unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien zerfällt, lassen keinen Zweifel über seine Zusammensetzung. Er ist offenbar eine Doppelverbindung von *Oxanilid* und *Oxamid* (Oxanilamid) :

$$C_{16}\ H_8\ N_2\ O_4 = C_{12}\ H_6\ N,\ C_2\ O_2;\ H_2\ N,\ C_2\ O_2,\ ^{*}),$$

*) Ich habe eine weitere Bestätigung dieser Formel angestrebt, indem ich die Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen suchte. Das Oxamethan (oxaminsaures Aethyloxyd) liefert bei der Behandlung mit Ammoniak 2 Aeq. Oxamid; es erschien nicht unwahrschein-

in ihrer Zusammensetzung einer analogen Verbindung von Carbanilid und Carbamid *) entsprechend, welche, wie ich in

---

lich, dafs sich, indem man Anilin statt des Ammoniaks anwendete, die gesuchte Verbindung nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_4H_5C_2O_4 ;\ H_2N, C_2O_2}_{\text{Oxamethan.}} + C_{12}H_7N = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2 ;\ H_2N, C_2O_2}_{\text{Oxanilamid.}}$$

bilden würde. Ich bin nicht im Stande gewesen, diese Gleichung durch den Versuch zu verificiren. Das Anilin scheint nur langsam auf das Oxamethan einzuwirken; ich habe indessen den Versuch nicht hinreichend variirt. Es ist möglich, dafs bei anhaltender Digestion, bei hoher Temperatur, unter Druck, oder in der Gegenwart von Alkohol oder Aether, die Einwirkung vor sich geht. Gelegentlich dieser Versuche habe ich auch die Einwirkung des Anilins auf den Oxaläther studirt; es bildet Oxanilid, aber ebenfalls nur äufserst langsam.

*) Da das Carbanilamid die Zusammensetzung eines Harnstoffs hat, in welchem das Ammoniak durch Anilin vertreten ist und sich unter ähnlichen Bedindungen erzeugt wie der gewöhnliche Harnstoff, so war ich, als ich diese Verbindung zuerst auffand (diese Annalen LVII, 265), geneigt, sie als den Harnstoff des Anilins zu betrachten. In Folge späterer Untersuchungen (diese Annalen LXX, 129), welche zeigten, dafs der gedachte Körper durchaus keine basischen Eigenschaften besitzt, mufste diese Vorstellung einer anderen Platz machen, nach welcher er sich als eine Verbindung von Carbamid und Carbanilid betrachten läfst. Seit jener Zeit ist der wahre Anilinharnstoff, mit allen Eigenschaften, welche sich einer solchen Verbindung zutrauen liefsen, von Herrn Chancel (Compt. rend. XXVIII, 293) aufgefunden worden. Er bildet sich nämlich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoffsäure auf das von Herrn Field entdeckte Nitrobenzamid, welches sich hierbei in *Anthranilamid* oder *Anilinharnstoff* verwandelt. Dieser Körper ist basisch wie der gewöhnliche Harnstoff; er ist isomer mit der von mir unter dem Namen Carbanilamid (Carbanilid-Carbamid) beschriebenen Verbindung, welche sich in mannigfacher Weise, besonders durch die Einwirkung der Cyansäure auf das Anilin und durch Doppelzersetzung metallischer Cyanate mit Anilinsalzen bildet. — In Absicht auf das Carbanilid mag bemerkt werden, dafs kürzlich ebenfalls eine damit isomere Substanz von den Herren Chancel und Laurent (Instit. 1848. 95) entdeckt worden ist. Diese Substanz, das *Flavin*, welche sich durch die Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf das Dinitrobenzophenon erzeugt, ist basisch; sie ist gleichfalls nur isomer, nicht identisch mit dem Carbanilid.

meiner letzten Mittheilung nachgewiesen habe, sich in vielen Reactionen bildet.

Carbanilamid $C_{12}\ H_6\ N,\ C\ O;\ H_2\ N,\ C\ O$

Oxanilamid $C_{12}\ H_6\ N\ C_2\ O_2;\ H_2\ N,\ C_2\ O_2$.

Das Oxanilamid löst sich in concentrirter Kalilauge, erhält sich aber in dieser Lösung nicht lange ohne Zersetzung. Anfangs ist die Lösung vollkommen durchsichtig und auf Zusatz von Säuren scheidet sich unverändertes Oxanilamid ab; nach kurzer Zeit aber, deren Dauer mit der Concentration und Temperatur der Flüssigkeit wechselt, trübt sich die Lösung unter Ausscheidung von Anilintröpfchen, während sich gleichzeitig Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit enthält nunmehr eine beträchtliche Quantität Oxalsäure. Folgende Gleichung veranschaulicht die Zersetzung :

$$\underbrace{C_{16}\ H_8\ N_2\ O_4}_{\text{Oxanilamid.}} + 2\,(HO,\ KO) = 2\ K\ C_2\ O_4 + \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}} + H_3\ N.$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Oxanilamid nicht ein, concentrirte entwickelt gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Sulphanilsäure und schwefelsaures Ammoniak im Rückstande bleiben :

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_4}_{\text{Oxanilamid.}} + 3\,HSO_4 = 2\,CO_2 + 2\,CO + \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulphanilsäure.}} + H_4\,NSO_4$$

Die Producte der Einwirkung verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf das Cyananilin sind demnach :

Chlorammonium,
Chlorwasserstoffsaures Anilin,
Oxanilid,
Oxamid und
Oxamid - Oxanilid.

Die Bildung dieser Substanzen ist auf den ersten Blick verständlich; sie wird vermittelt durch die Neigung sich die Elemente des Wassers anzueignen, welche das Cyan auch im

gepaarten Zustande bewahrt. 1 Aeq. Cyananilin und 2 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Oxanilid:

$$\underbrace{C_{14}\,H_7\,N_2}_{\text{Cyananilin.}} + 2\,HO + H\,Cl = \underbrace{C_{12}\,H_6\,N,\,C_2\,O_2}_{\text{Oxanilid.}} + H_4\,N\,Cl$$

Sie repräsentiren ferner 1 Aeq. Oxamid und 1 Aeq. Anilin:

$$\underbrace{C_{14}\,H_7\,N_2}_{\text{Cyananilin.}} + 2\,HO + H\,Cl = \underbrace{H_2\,N,\,C_2\,O_2}_{\text{Oxamid}} + \underbrace{C_{12}\,H_7\,N,\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Anilin.}}$$

Die Bildung des Oxanilamids bedarf keiner besonderen Erläuterung, da sich diese Substanz als eine Doppelverbindung der beiden vorhergehenden betrachten läfst.

Die gleichzeitige Entstehung der Doppelverbindung mit Oxamid und Oxanilid veranlafste mich zu dem Glauben, dafs die erstere das Hauptproduct der Umsetzung, die beiden letzteren aber das Resultat einer secundären Zerlegung der Hauptproducte seyen. Diefs scheint indessen nicht der Fall zu seyn, denn bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs fand ich die drei Verbindungen stets in ziemlich gleicher Menge, auch gelang es nicht, das Oxanilamid durch die Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien oder durch anhaltendes Sieden mit Wasser in seine näheren Bestandtheile zu spalten. Die Einwirkung der Wärme auf die trockne Substanz, welche bei dem Carbanilamid zu so entschiedenen Resultaten geführt hatte, war ebenfalls ohne Erfolg, indem sich das Oxanilamid, wie früher bemerkt, ohne Zersetzung verflüchtigt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Cyananilin wie Chlorwasserstoffsäure.

Das Verhalten des Cyananilins zu verdünnten Säuren liefert einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit der Formel, welche ich für diesen Körper gefunden habe. Nur in directer Verbindung mit dem Anilin ist das Cyan fähig Oxanilid und Oxamid zu liefern; wäre es als Cyanwasserstoffsäure, wie z. B.

in dem Hydrocyanharmalin darin enthalten, so würden Formanilid und Formamid erhalten worden seyn; endlich, wäre die Bildung des Cyananilins Folge eines Substitutionsprocesses gewesen, so waren wir zu der Erwartung berechtigt, Cyansäure und eine der Cyansäure entsprechende Anilinverbindung, oder ihre Zersetzungsproducte, Kohlensäure etc. in diesem Zersetzungsprocesse auftreten zu sehen.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Cyananilin. Nicht minder characteristisch für die Constitution des Cyananilins ist das Verhalten dieses Körpers zu concentrirter Schwefelsäure. Er löst sich darin mit violetter Farbe und die Flüssigkeit entwickelt beim gelinden Erwärmen gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd; wird zu stark erhitzt, so nimmt das Verhältnifs des Kohlenoxyds ab, indem sich schweflige Säure entbindet. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, welche neben Sulphanilsäure schwefelsaures Ammoniak enthält:

$$\underbrace{C_{14}H_7N_2}_{\text{Cyananilin.}} + 2\,HSO_4 + 2HO = CO_2 + CO + \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulphanilsäure.}} + H_4NSO_4$$

Die Zersetzung, welche die vorstehende Gleichung veranschaulicht, steht in völligem Einklang mit der Ansicht, welche das Cyananilin als eine directe Verbindung von Cyan und Anilin betrachtet; wäre das Cyan als Cyanwasserstoffsäure zugegen, so hätte sich nur Kohlenoxyd entwickeln können, während die Base, als Substitutionsproduct betrachtet, die Entbindung von Kohlensäure frei von Kohlenoxyd, hätte veranlassen müssen.

Einwirkung des Broms auf das Cyananilin. Ich habe einige Versuche über das Verhalten des Cyananilins zum Brom angestellt, deren Resultat nach den Angaben über die Einwirkung der Säuren auf diesen Körper leicht verständlich ist.

Das Cyananilin wird von dem Brom heftig angegriffen. Das erste Product, welches sich bildet, scheint ein Substitutionsproduct zu seyn, wahrscheinlich Tribromocyananilin; allein

unter dem Einflusse der in der Reaction frei gewordenen Bromwasserstoffsäure, welcher durch die gleichzeitige Wärmeentwicklung unterstützt wird, durchläuft diese Verbindung eine Reihe von Veränderungen, denen analog, welche im Vorstehenden beschrieben wurden; es bildet sich Tribromanilin, welches, besonders wenn Alkohol in der Reaction zugegen war, beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen Nadeln auskrystallisirt. Das Tribromanilin wurde durch die Analyse identificirt.

0,4000 Grm. Substanz gaben 0,3315 Kohlensäure und 0,0575 Wasser.

	Versuchsprocente	Theoretische Procente im Tribromanilin
Kohlenstoff	22,60	22,50
Wasserstoff	1,59	1,25.

Einwirkung der Alkalien auf das Cyananilin. Dieser Körper wird nur langsam und schwierig von Kali oder Natron angegriffen. Er kann mit wässeriger und selbst mit alkoholischer Kalilösung Stunden lang im Sieden erhalten werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Nur beim Schmelzen mit festem Kali erfolgt eine Zersetzung, indem sich Anilin und Ammoniak entwickelt. Ich erwartete im Rückstande oxalsaures Kali zu finden, allein in wiederholten sorgfältigen Versuchen konnte keine Spur Oxalsäure nachgewiesen werden. Die Umsetzung des Cyananilins findet erst bei so hoher Temperatur statt, dafs sich die Oxalsäure unter Wasserstoffentwicklung in Kohlensäure verwandelt. Bei Anwendung eines geeigneten Apparates konnte das sich im Schmelzen von Cyananilin mit Kalihydrat entwickelnde Wasserstoffgas in der That aufgefangen werden. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_{14}H_7N_2}_{\text{Cyananilin.}} + 2(HO,KO) + 2HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + H_3N + H + 2(KO,CO_2)$$

Ueber Amidverbindungen des Wolframs;

von *F. Wöhler*.

(Aus den Abhandl. der Königl. Gesellsch. der Wiss. zu Göttingen).

Gay-Lussac und Thénard fanden bei ihren meisterhaften Untersuchungen über die Alkalimetalle *), bereits vor 40 Jahren, dafs Kalium und Natrium in der Wärme das Ammoniakgas aufnehmen und unter Abscheidung von Wasserstoffgas dunkel olivengrüne Verbindungen bilden, welche sie Azoture ammoniacal de potassium oder de sodium nannten. Die Wasserstoffmenge, welche bei ihrer Bildung frei wurde, betrug die Hälfte vom Volumen des absorbirten Ammoniakgases, also 1 Aequivalent; mit Wasser zersetzten sie sich gerade auf in Alkalihydrat und Ammoniak, und beim Erhitzen verwandelten sie sich in Ammoniakgas und in Stickstoffmetall, welches mit Wasser sich ebenfalls in Alkalihydrat und Ammoniak zersetzte, also $K^3 N$ oder $Na^3 N$ seyn mufste. Aus diesen Thatsachen kann man, wie Berzelius **) und L. Gmelin ***) gezeigt haben, schliefsen, dafs jene olivenfarbenen Körper die Amidverbindungen von Kalium und Natrium sind, $= K N H^2$ und $Na N H^2$.

Ich hebe dieses, im Allgemeinen bis jetzt wenig beachtete Verhalten der Alkalimetalle zu Ammoniak hier hervor, weil es, wie ich glaube, als Anhalt dienen kann zur richtigen Beurtheilung der Natur einiger Verbindungen, die ich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitzte Wolframsäure oder erhitztes Wolframchlorür erhielt und die ich in dem Folgenden beschreiben will. Ich bekam hierbei, nicht wie ich erwartet hatte,

---

*) Recherches physico-chimiques I, 337.

**) Lehrbuch II, 71. 5. Ausg.

***) Handbuch II, 66.

Stickstoffwolfram, sondern Körper, die nach ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung als Amidverbindungen des Wolframs betrachtet werden müssen.

Wolframnitretamid, oder die Verbindung von Stickstoffwolfram mit Amidwolfram, wurde durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframchlorür, W Cl², erhalten. Das Chlorür wurde unmittelbar durch Verbrennung von Wolframmetall in luftfreiem Chlorgas bereitet. Es wurde rasch in ein langes trocknes Glasrohr gebracht und in diesem, unter öfterem Umdrehen desselben, einem hindurchgeleiteten Strom von getrocknetem Ammoniakgas ausgesetzt.

Ohne Hülfe von äufserer Wärme erhitzt sich hierbei das Chlorür in dem Maafse, dafs es zum Theil schmilzt und der sich bildende Salmiak sich zu verflüchtigen anfängt und die Oberfläche des Chlorürs bedeckt. Erst als diese freiwillige Einwirkung beendigt war, wurde die weitere Zersetzung durch untergelegte Kohlen vollendet, jedoch mit der Vorsicht, dafs die Hitze kaum stärker wurde, als zur Verflüchtigung des Salmiaks erforderlich war. Nachdem so der ganze Chlorgehalt als Salmiak ausgetrieben war und sich keine Spur von letzterem mehr bildete, wurde das Rohr, unter fortwährendem Hindurchströmen von Ammoniakgas, erkalten gelassen.

Das Product von dieser Einwirkung ist ein schwarzer, zusammengesinterter Körper, partiell wie geschmolzen von der bei seiner Bildung eintretenden Schmelzung des Chlorürs, und in diesem dichteren Zustande halb metallisch glänzend, ähnlich der aus Leuchtgas bei starker Glühhitze abgeschiedenen Kohle.

Beim Erhitzen an der Luft entwickelt er noch lange vor dem Glühen Ammoniakgas, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Beim Erhitzen in einem zwischen frisch ausgeglühtem Kohlenpulver stehenden Porcellantiegel verliert er ungefähr bei Silberschmelzhitze allen Stickstoff und Wasserstoff und hinterläfst reines, graues Wolframmetall. Eben so

verhält er sich bei schwacher Glühhitze in trocknem Wasserstoffgas unter Bildung einer Menge von Ammoniak.

Mit Kalihydrat geschmolzen verwandelt er sich in wolframsaures Salz unter Entwickelung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Säuren und wässerige Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Da es sich übrigens zeigte, dafs er, ungeachtet aller Sorgfalt bei der Darstellung, gewöhnlich noch Spuren von unverändertem Chlorür oder Salmiak hartnäckig zurückhielt, so wurde er zur Reinigung für die Analysen mit verdünnter Kalilauge oder Ammoniak behandelt und nachher vollständig ausgewaschen.

Der Wolframgehalt darin wurde theils durch Verbrennen zu Säure, theils durch Reduction zu Metall, für sich oder in Wasserstoffgas, bestimmt *). Hierbei wurde mit Substanz von verschiedener Bereitung, ja mit Substanz von derselben Bereitung, aber von ungleichen Stellen im Rohr, bei 12 Bestimmungen der Wolframgehalt zwischen 86,76 pC. als Minimum und 90,80 pC. als Maximum gefunden. Der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt zusammen und als Verlust genommen, variirten hiernach zwischen 13,24 und 9,20 pC.

Diese Abweichungen haben darin ihren Grund, dafs diese Verbindung sowohl beim Erhitzen für sich als besonders in Wasserstoffgas aufserordentlich leicht Stickstoff und Wasserstoff in Form von Ammoniak verliert und sich in eine andere mit höherem Wolframgehalt verwandelt. Bei ihrer Bildung aber sind die von der Einströmungsmündung des Ammoniaks entfernter liegenden Antheile zugleich der Einwirkung von freiem Wasserstoffgas ausgesetzt, sowohl darum, weil bei ihrer Bildung an sich schon Wasserstoffgas frei wird, als besonders darum,

*) Es ist zu bemerken, dafs in Berzelius' letzten Atomgewichts-Tabellen das Aequivalent des Wolframs durch einen Druckfehler überall unrichtig zu 1188,36 angegeben ist, statt zu 1183,36.

weil dieser Körper in einem merkwürdig hohen Grade die Eigenschaft besitzt, die Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile bei einer Temperatur zu disponiren, bei der es für sich in einem Glasrohr durchaus nicht zerlegt werden würde.

Diejenige Art der Verbindung, welche 90,80 pC. Wolfram gegeben hatte, gab beim Glühen mit Natronkalk, mit all' der Vorsicht ausgeführt wie bei einer organischen Stickstoffbestimmung, eine Quantität Platinsalmiak, welche 8,24 pC. Stickstoff entsprach.

Für die Bestimmung des Wolframs wurde die Substanz in Quantitäten von 2,0 bis 0,5 Grm. angewendet. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden 2,463 Grm. Platinsalmiak erhalten.

Aus den Resultaten dieser Analysen glaube ich folgern zu können, dafs es zwei unter einander sehr ähnliche Verbindungen zwischen Stickstoffwolfram und Amidwolfram gibt, von denen die eine $2\ WN + WNH^2$, die andere $W^2N + WNH^2$ ist.

Die Verbindung $2\ WN + WNH^2$ enthält :

	Nach der Formel		gefunden
Wolfram	„	86,58	86,76
Stickstoff	12,81	13,42	13,24.
Wasserstoff	0,61		

Bei ihrer Bildung zersetzen sich $3\ WCl^3$ mit $9\ NH^3$ und geben $W^3N^3H^2$ ($= 2\ WN + WNH^2$), $6\ NH^4Cl$ und 1 H als Gas.

Wird diese Verbindung bis zu einer gewissen Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, so wird 1 Aeq. Stickstoff als Ammoniak weggeführt und es entsteht die zweite Verbindung $= W^2N + WNH^2$, welche sich im Aeufsern durch die grauliche Farbe ihres Pulvers unterscheidet.

Diese zweite Verbindung besteht aus :

	Nach der Formel	gefunden
Wolfram	90,44	90,80
Stickstoff	8,92	8,24
Wasserstoff	0,64	„

Eine ähnliche Verwandlung erleidet die erste Verbindung durch bloſses Erhitzen für sich, wodurch aber offenbar je nach der Temperatur variirende Gemenge entstehen. Bei starker Glühhitze geben beide schon für sich reines Metall.

Auf nassem Wege sind diese Verbindungen nicht hervorzubringen. Wolframchlorür wird, wie ich schon früher gefunden hatte, von liquidem concentrirtem Ammoniak unter Wasserstoffgasentwickelung zu wolframsaurem Salz aufgelöst.

Wolframnitretamidoxyd, $3\,WN + W^2\,NH^2 + 2\,WO^2$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitzte Wolframsäure. Es ist aber sehr schwer, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da auch sie in höherer Temperatur, sowohl durch Wasserstoffgas, als auch schon für sich, Stickstoff und Wasserstoff verliert.

Die zu ihrer Darstellung angewandte Wolframsäure war durch Glühen des krystallisirten Ammoniaksalzes bereitet. Die Säure, fein gerieben, wurde in einem langen Glasrohr, dünn ausgebreitet und unter häufigem Umdrehen des Rohres, so lange bis kaum zum sichtbaren Glühen in einem Strom von getrocknetem Ammoniakgas erhitzt, bis sich keine Spur von Wasser mehr bildete. Hierbei sieht man, daſs auch diese Verbindung in hohem Grade zersetzend auf das Ammoniakgas wirkt bei einer Temperatur, bei der es für sich durchaus nicht zersetzt werden würde. Geschieht die Operation in einem Porcellanrohr bei Silberschmelzhitze, so erhält man nur Wolframmetall oder variirende Gemenge von diesem und der Verbindung.

Diese Verbindung ist rein schwarz. Wendet man zu ihrer Bereitung unzerriebene Säure in Afterkrystallen nach dem Ammoniaksalz an, so erhält man die Verbindung ebenfalls als

Pseudomorphose in halbmetallglänzenden schwarzen Schuppen. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Ammoniak. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Kalilauge entwickelt nur dann etwas Ammoniak damit und zieht etwas Wolframsäure aus, wenn die Verwandlung nicht ganz vollständig war. Von unterchlorigsaurem Natron wird sie unter Entwickelung von Stickgas und dem Geruch nach Chlorstickstoff allmälig zu wolframsaurem Salz aufgelöst. An der Luft erhitzt, verbrennt sie unter lebhaftem Verglimmen zu gelber Wolframsäure. Mit Kupferoxyd oder Mennige erhitzt, verbrennt sie unter schwachem Verglimmen, — eine Eigenschaft, die übrigens auch das reine Wolframoxyd und noch mehr das Metall besitzt. In Wasserstoffgas stark geglüht, wird sie, unter Bildung von Ammoniak und Wasser, vollständig zu Metall reducirt. In einem zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bis zu 230° erhitzt, wird sie nicht verändert.

Der Wolframgehalt wurde theils durch Verbrennen der Verbindung zu Säure, theils durch Reduction in Wasserstoffgas bestimmt. Bei 9 Versuchen mit Substanz meist von verschiedener Bereitung und zum Theil mit Quantitäten von mehreren Grammen wurden 87,65 pC. Wolfram als Minimum und 88,47 pC. als Maximum gefunden, folglich für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, als Verlust genommen, 12,35 pC. als Maximum und 11,53 pC. als Minimum.

Das Mittel aus diesen 9 Bestimmungen ist 88,03 pC. Wolfram und 12,04 für die anderen Bestandtheile, deren directe Bestimmung folgende Data gab :

1,1805 Grm. der Substanz gaben bei der Reduction in Wasserstoffgas in einem Porcellanrohr, welches mit einem kleinen, mit Stückchen von Kalihydrat gefüllten Rohr verbunden war, 0,073 Wasser, entsprechend 5,49 pC. Sauerstoff.

Es wurden hierbei 1,0395 Grm. oder 88,05 pC. graues Metall erhalten. Der ganze Gewichtsverlust betrug also 11,95 pC.

Bei einem anderen Versuch gaben 0,887 Grm. Substanz 0,038 Wasser, entsprechend 3,80 pC. Sauerstoff. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 4,64.

Mehrere andere Versuche, mit kleineren Mengen von Substanz von verschiedener Bereitung angestellt, gaben alle einen höheren Sauerstoffgehalt, was von einem Gehalt an beigemengtem freiem Oxyd, vielleicht auch von Feuchtigkeit des Wasserstoffgases herrühren kann, obgleich dieses zur Austrocknung durch Schwefelsäure und nachher noch durch Chlorcalcium geleitet wurde.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 1,403 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht und dadurch 1,587 Grm. Platinsalmiak erhalten, entsprechend 7,15 pC. Stickstoff.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurden 1,383 Grm. Substanz mit frisch geglühter, halb zersetzter Mennige in grofsem Ueberschufs vermischt, das Rohr bei 50° wiederholt ausgepumpt und geglüht. Hierdurch wurden nur 0,025 Grm. Wasser erhalten, entsprechend 0,20 pC. Wasserstoff.

Die mangelhafte Uebereinstimmung der für den Stickstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen mit denen, die ich für die wahrscheinlich richtigen halte, hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dafs diese Verbindung an und für sich schon sehr leicht Ammoniak verliert, wenn sie nicht in einer Atmosphäre von Ammoniakgas erhitzt wird.

Jedenfalls scheinen mir diese analytischen Resultate, verglichen mit dem ganzen Verhalten dieses Körpers und seiner Entstehung, mit keiner anderen wahrscheinlichen Zusammensetzung als der oben durch die Formel ausgedrückten vereinbar zu seyn. Hiernach würde diese Verbindung bestehen aus :

	Nach der Formel	gefunden
Wolfram	88,04	88,03
Stickstoff	7,44	7,15
Wasserstoff	0,27	0,20
Sauerstoff	4,25	4,64.

Die wechselseitige Zersetzung zwischen Wolframsäure und Ammoniak ist also hiernach nicht so einfach, wie man nach der Zusammensetzung beider hätte vermuthen können, wonach aus 1 Aeq. Wolframsäure und 1 Aeq. Ammoniak gerade auf 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Stickstoffwolfram = W N entstehen könnten, welches letztere 87,11 pC., also ziemlich nahe dieselbe Wolframmenge enthalten würde, wie die wirklich entstehende Verbindung.

Dieselbe oder eine ganz ähnliche oxydhaltige Verbindung entsteht, wenn man wolframsaures Kali mit einem Ueberschufs von Salmiak vermischt, mit einer Lage von Chlorkalium bedeckt und in einem Platintiegel bei starker Glühhitze schmilzt. Bei Auflösung der Masse in Wasser und Ausziehen von unzersetztem saurem wolframsaurem Salz mit verdünnter Kalilauge bleibt ein kohlschwarzer, schwerer Körper zurück, welcher diese Verbindung ist. Bei 100facher Vergröfserung erkennt man, dafs er aus metallglänzenden, dunkeleisenschwarzen Partikeln besteht. Es ist diefs derselbe Körper, den ich vor 26 Jahren irrigerweise für ein schwarzes Wolframoxyd gehalten und als solches beschrieben habe *). Aber er enthält sowohl Stickstoff als Wasserstoff und entwickelt nicht allein beim Schmelzen mit Kalihydrat, sondern auch beim Erhitzen für sich eine Menge Ammoniak. Dieser Wasserstoffgehalt ist mir, ich gestehe es, in Betracht der Bildung dieses Körpers bei starker Glühhitze, unerklärlich, wenn man nicht annehmen will, dafs er erst durch die zur Isolirung der Verbindung nothwendige Behandlung mit Wasser hineinkommt und diese Verbindung erst hierdurch aus einem anderen Körper entsteht. Auch ist es sonderbar, dafs sie, in einem verschlossenen Gefäfs einer starken Weifsglühhitze ausgesetzt, reines Metall hinterläfst. Auch im Uebrigen verhält sie sich ganz wie die unmittelbar mit Ammoniakgas dargestellte.

---

*) Poggendorff's Annalen II, S. 347.

Ich fand darin zwischen 88 und 89 pC. Wolfram, aber bei der Behandlung mit Chlorgas, wodurch sie sich als Chlorür und Acichlorid verflüchtigt, stets auch 1 bis 2 pC. Kali.

Schmilzt man wolframsaures Natron mit Salmiak unter einer Lage von Kochsalz und behandelt dann die Masse mit Wasser und Kalilauge, so erhält man ein schwarzbraunes Product, welches unter dem Mikroscop als ein Gemenge von einem eisenschwarzen und einem dunkel kupferrothen Körper zu erkennen ist. Letzterer ist wahrscheinlich das von mir früher beschriebene wolframsaure Wolframoxydnatron.

Durch gelindes Glühen von braunem Wolframoxyd in Ammoniakgas erhält man ebenfalls ein Stickstoff und Wasserstoff enthaltendes Product, aber gemengt mit unverändertem Oxyd, wie auch die braunschwarze Farbe zeigt. Bei starker Glühhitze im Porcellanrohr erhält man reines Metall.

Ich will hier bemerken, dafs ich Berzelius' Angabe, das Wolframoxyd werde bei starker Glühhitze durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, nicht bestätigt gefunden habe. Nach meiner Beobachtung wird Wolframsäure bei starker Silberschmelzhitze nur zu Oxyd reducirt und dieses dann nicht weiter verändert. Jene Angabe bezieht sich wahrscheinlich auf ein alkalihaltiges Oxyd. Das reine Wolframoxyd ist schön braun mit einem violetten Schein. Bei 100facher Vergröfserung erscheint es metallisch glänzend, ungefähr von der Farbe des Kanonenmetalls, und zusammengesintert, wie krystallinisch.

Es ist mir nicht gelungen, ein wasserstofffreies Stickstoffwolfram hervorzubringen. Durch Glühen von Wolframsäure in Cyangas entstand, unter Bildung von viel Kohlenoxydgas, ein schwarzer, halb metallglänzender Körper, der mit Kalihydrat nur wenig, aber deutlich Ammoniak entwickelte, also Stickstoff enthielt, aber, wie die Verbrennung in Chlorgas zeigte, mit Kohle innig gemengt war. Er enthielt 94,5 pC. Metall.

Ueber das Verhalten einiger fetten Oele zu saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure;

von *G. Arzbächer*.

Die Zersetzung, welche die Oelsäure, Margarinsäure, sowie verschiedene Oele unter dem Einflufs von Salpetersäure erleiden, ist schon von verschiedenen Chemikern untersucht worden. Man weifs durch die schönen Untersuchungen von Laurent, Bromeis und Redtenbacher, dafs die Oelsäure z. B. bei der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure eine Reihe flüchtiger Säuren von der allgemeinen Formel : C_{2n} H_{2n} O_4 liefert, während im Rückstand zum Theil eine Reihe anderer Säuren, von der allgemeinen Formel: C_n H_{n-1} O_4 bleibt, deren erstes Glied die Oxalsäure ist. Andere Fette geben dagegen bei Behandlung mit Salpetersäure vorzugsweise ein einziges Glied einer jeden dieser Reihen; so hat uns die Untersuchung Tilley's *) gelehrt, dafs das Ricinusöl unter denselben oxydirenden Einflüssen, als flüchtiges Product hauptsächlich Oenanthylsäure und im Rückstande Korksäure und Oxalsäure liefert.

Die Producte, welche man aus diesen Körpern durch andere Oxydationsmittel erhält, sind bis jetzt nicht bekannt gewesen, und ich habe defshalb einige Versuche in dieser Richtung angestellt und mich dabei der Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure bedient. Ich durfte hoffen, hierdurch leichter den zersetzenden Einflufs, welchen die Salpetersäure auf die einmal gebildeten Producte ausübt, zu vermeiden und somit statt einer Reihe theilweise secundärer Zersetzungsproducte die primären zu erhalten.

Die Einwirkung einer Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf die Oele ist sehr verschieden, während

*) Diese Annalen Bd. XXXIX, S. 160.

ich bei Ricinusöl und Leinöl eine sehr verdünnte Lösung dieses Gemisches anwenden konnte, mufste ich bei Talg, Oleïn, Mohnöl, Stearinsäure und Margarinsäure eine verhältnifsmäfsig sehr concentrirte Lösung gebrauchen. Die erste Einwirkung beim Erwärmen ist gewöhnlich sehr heftig, die Masse steigt und es destilliren sehr sauer reagirende, stark riechende Dämpfe über, und auf dem mit übergehenden Wasser schwimmen mehr oder weniger Oeltropfen. Wegen dieser starken Einwirkung mufs man zuerst nur wenig der obengenannten Lösung zusetzen; ist das erste Aufschäumen vorüber, so geht das Sieden ruhig von statten. Das angewandte Oel wird dickflüssig und destillirt man mit der Vorsicht, dafs es nie an einer gewissen Menge Wasser fehlt, damit die überschüssige Schwefelsäure nicht auf das Oel einwirken und schweflige Säure bilden kann, so geht das Oel bei hinreichender Chromsäure in eine feste schwarze Masse über.

Die Oele, die ich auf diese Weise einer genaueren Untersuchung unterwarf, waren das Ricinusöl und das Mohnöl, und zwar defswegen, weil sie mir analoge Producte zu liefern schienen.

Behandelt man das Ricinusöl in einer Retorte mit einer Mischung von 4 Thln. saurem chromsaurem Kali mit 5 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, so entsteht, wie oben bemerkt, beim Erwärmen eine heftige Einwirkung, nach welcher das Gemisch ruhig siedet, und setzt man nun nach und nach von der heifsen Lösung immer so viel zu, als es sich mit der Einwirkung verträgt, so destillirt eine reichliche Masse eines Oeles über, welches auf der sauren Flüssigkeit schwimmt und abgenommen wird. Am besten scheidet man das Oel von der Flüssigkeit durch eine Florentiner Flasche.

Das von dem Oele getrennte Wasser hatte einen starken, eigenthümlichen Geruch und saure Reaction; es wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und in einer Retorte zum Sieden erhitzt. Mit den Wasserdämpfen ging ein öliger Körper über, welcher

den mehrerwähnten Geruch in hohem Grade besafs, völlig neutral war und sich etwas in Wasser löste, dem er seinen Geruch mittheilte.

Sobald nichts mehr von dem neutralen Körper überging, wurde die Destillation unterbrochen, der nun geruchlose Rückstand filtrirt und im Wasserbade in einer bedeckten Schaale zur Trockne verdunstet. Der Rückstand bildete eine weifse Salzmasse, die in Alkohol gelöst wurde und nach dem Filtriren beim Erkalten zu einer festen Masse gestand. Das Salz wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Alkohol gewaschen und darauf nochmals aus 85procentigem Alkohol umkrystallisirt. So behandelt stellte das Salz kleine weifse, glänzende Schuppen dar, die von kaltem Wasser nur schwierig benetzt wurden, sich jedoch leicht in heifsem Wasser lösten, noch leichter in 85 pC. Alkohol, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig wieder herausfielen. Die Verbrennung zeigte, dafs dieses Salz önanthylsaurer Baryt war.

0,252 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,390 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

0,228 Grm. Substanz gaben 0,133 schwefelsauren Baryt.

0,064 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,029 Silber, entsprechend 48,64 Silberoxyd.

Hiernach berechnet sich die Formel :

$$C_{14}\ H_{13}\ O_3 + BaO$$

und für das Silbersalz : $C_{14}\ H_{13}\ O_3,\ AgO$

	berechnet	gefunden
Säure	51,34	51,36
Silberoxyd	48,66	48,64
	100,00	100,00.

	berechnet	gefunden
14 C	41,98	42,14
13 H	6,51	7,02
3 O	13,07	12,57
1 BaO	38,44	38,27
	100,00	100,00.

Das durch die Florentiner Flasche getrennte Oel enthielt, wie der Geruch und die Reaction zeigte, neben Oenanthylsäurehydrat noch von dem neutralen Körper. Es wurde mit einer Lösung von Natronhydrat gesättigt und mit Wasser destillirt. Der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt lieferte bei der Destillation mit Wasser reines farbloses Oenanthylsäurehydrat.

Der von der Oenanthylsäure getrennte Körper wurde vom Wasser abgenommen, zuerst für sich nochmals destillirt, darauf mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Er stellte eine farblose, leicht flüssige, brennend schmeckende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, die nur wenig löslich in Wasser ist, sich jedoch in Alkohol in jedem Verhältnisse löst. Mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak bildet sie in der spirituösen Lösung einen weifsen, am Licht schnell schwarz werdenden Niederschlag, der sich unter theilweiser Zersetzung im Alkohol löst und beim Erkalten wieder abgeschieden wird. Mit demselben Silbersalz in der wässerigen Lösung im Wasserbade längere Zeit erhitzt entsteht der die Aldehyde charakterisirende Silberspiegel im hohen Grade. Von Salpetersäure wird er mit Heftigkeit zersetzt.

Durch die Verbrennung dieses Körpers mit Kupferoxyd wurden Zahlen erhalten, welche die Vermuthung, dafs er in die Reihe der Aldehyde gehöre, bestärkt.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,414 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

Die procentische Zusammensetzung wäre hiernach :

C	69,25
H	12,05
O	18,70
	100,00.

Nach diesen Zahlen verhält sich der Kohlenstoff zum Wasser- und Sauerstoff wie 5 : 5,3 : 1, oder doppelt genommen :

$C_{10} H_{10} O_2$, was der Formel des Aldehyds der Baldriansäure entspricht.

Ob dieser Körper nun wirklich das Aldehyd der Baldriansäure ist, müssen spätere Versuche lehren, da mir zu den Versuchen, die ich darüber anstellte, nicht hinreichend Material zu Gebote stand, um diese Frage mit Gewifsheit zu entscheiden. Ich versuchte ihn durch Sauerstoffzufuhr in Baldriansäure überzuführen, und zwar vermittelst Kalihydrat. Zu dem Ende erhitzte ich eine gewisse Menge mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol im Wasserbade so lange, bis der frühere Geruch völlig verschwunden war und dampfte die braun gewordene Masse zur Trockne ab. Die erhaltene Salzmasse wurde durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein brauner harziger Körper abschied, der abgenommen wurde und in einem Kolben mit Wasser, dem zur Sättigung der etwa vorhandenen Essigsäure etwas Natronlauge zugesetzt war, destillirt. Das übergehende Wasser reagirte sauer und auf der Oberfläche zeigten sich kleine Oeltropfen; die ganze Masse wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, im Wasserbade verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen. Aus dem Barytsalz stellte ich das Silbersalz dar, dessen Menge jedoch so gering war, dafs ich nur einige Atomgewichtsbestimmungen machen konnte, deren Resultat natürlich nicht als entscheidend angenommen werden kann. Der Silberoxydgehalt schwankte zwischen 53,96 und 54,30 pC.

Mohnöl auf dieselbe Weise wie das Ricinusöl behandelt, lieferte dem Geruch nach dieselben Producte. Es wurde bei der Destillation grade wie früher verfahren, nur mit dem Unterschiede, dafs statt der oben angegebenen verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali eine concentrirtere angewandt wurde. Die Lösung bestand aus 4 Thln. saurem chromsaurem Kali, 5 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser. Wurde Anfangs mehr Wasser genommen, so entstand keine Einwirkung

beim Erwärmen und das überschüssige Wasser destillirt unter Stofsen nur schwierig ab; ist die erste Einwirkung vorüber, so kann man eine verdünntere Lösung anwenden. Die Destillation geht unter denselben Erscheinungen vor sich, doch mufs man mehr darauf achten, dafs bei der geringen Menge Wasser, die vorhanden ist, die überschüssige Schwefelsäure nicht auf das unzersetzte Oel einwirke. Bei 100° C. geht nur wenig Oel über, wohl aber einige Grade über 100; war die Temperatur bis auf 120° gestiegen, so setzte ich eine verdünnte kochende Lösung des chromsauren Kali's zu. In höherer Temperatur bei 130—150° geht ein festes Fett über. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, der neutrale Körper durch Destillation grade wie früher getrennt, der Rückstand abgedampft und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schon die Krystallform des neu gebildeten Barytsalzes zeigte, dafs ich es mit einem anderen Salze als önanthylsaurem Baryt zu thun hatte; die erste Krystallisation war blättrig, die letzte hingegen zusammengruppirte Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich waren. Sie wurden aus letzterem einigemal umkrystallisirt der Verbrennung unterworfen, welche zeigte, dafs es capronsaurer Baryt war.

0,325 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,464 Kohlensäure und 0,173 Wasser.

0,133 Grm. Substanz lieferten 0,086 BaO, SO_3, was in 100 Theilen ausmacht :

			berechnet	gefunden
12	At.	C	39,76	38,92
11	„	H	5,95	5,91
3	„	O	12,76	13,24
1	„	BaO	41,53	41,93
			100,00	100,00.

Da auf diese Art aus dem sauren Wasser nur wenig Barytsalz erhalten wurde, so wurden die von dem neutralen Körper getrennten Säuren mit Baryt gesättigt.

Der aus dem Mohnöl erhaltene indifferente Körper stimmt in seinen äufseren Eigenschaften vollkommen mit dem aus Ricinusöl erhaltenen überein; die Verbrennung bestätigte diefs auch hinsichtlich seiner Zusammensetzung.

0,179 Grm. Substanz lieferten 0,450 Kohlensäure und 0,190 Wasser; in Procenten :

C	68,54
H	11,78
O	19,68
	100,00.

Wie es mir schien, liefert das Ricinusöl bei weitem mehr saure Producte als das Mohnöl und ich halte die Methode, Oenanthylsäure aus Ricinusöl durch den Oxydationsprocefs darzustellen, grade nicht für unpraktisch.

Aufser diesen beiden Oelen prüfte ich noch Oleïn, wie es aus den Stearinsäurefabriken zu erhalten ist, es lieferte jedoch ein dem Geruch nach ganz verschiedenes Destillat, welches ebenfalls sauer reagirte und mit dem aus Talg und Rüböl erhaltenen ähnlich zu seyn schien. Am leichtesten von allen diesen Oelen oxydirt sich das Leinöl, es liefert ebenfalls ein saures, stark riechendes Destillat.

Methode zur Darstellung gröfserer Mengen von Metacetonsäure;

von Dr. *Franz Keller.*

Bei einem Versuche, den ich zur Ermittlung der bei dem Contact von Kleie mit thierischen Häuten (Kleienbeitze der Weifsgerber) sich bildenden Säuren anstellte, erhielt ich statt der vermutheten Essigsäure und Buttersäure reichliche Mengen von Metacetonsäure. Die geringen Mengen, in denen diese inter-

essante Säure, deren wirkliche Existenz noch vor Kurzem in Frage gestellt wurde, auf anderen weit umständlicheren Wegen erhalten wird, machte das nachstehende Verfahren höchst empfehlenswerth. Eine beliebige Portion Waizenkleie (2—3 Pfd.) wird mit dem 10fachen Gewichte Wasser von 50—60° zu einem Brei angerührt, mit dem vierten Theile gröblich zerschnittener Lederabfälle (am besten Abschabsel von gegerbtem Rindleder) untermengt und nach Zusatz von gepulverter Kreide an einem warmen Orte der Gährung überlassen. In 3—4 Wochen im Winter — im Sommer in wenigen Tagen — ist der Procefs vollendet, was man an dem Zusammensinken der vorher schwammig aufgetriebenen Masse erkennt. Man colirt, laugt mit heifsem Wasser aus, verwandelt in Natronsalz, dampft ab und scheidet die Säure mit Schwefelsäure ab. Zur Trennung der von mir vermutheten Säuren wurde ein Theil mit kohlensaurem Natron gesättigt, der Rest zugegeben und von dem Salzrückstande abdestillirt. Dieser gab sich als ein Gemenge von essigsaurem und metacetonsaurem Natron zu erkennen. Bei allen weiteren Versuchen, aufser der Metacetonsäure noch eine andere Säure aufzufinden, erwiesen sich die aus den Rückständen dargestellten Silbersalze gleich zusammengesetzt.

0,216 Grm. Silbersalz gaben 0,128 met. Silber = 59,25 pC.

0,173 lieferten 0,102 = 58,96 pC.

0,281 Grm. hinterliefsen 0,166 met. Silber = 59,32 pC.

Metacetonsaures Silberoxyd enthält der Berechnung nach 59,55 pC.

Die Verbrennung des Silbersalzes bestätigte das Atomgewicht der Säure vollkommen.

0,307 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,222 CO_2 = 0,0589 C, 0,076 HO = 0,0084 H.

In Procenten :

	berechnet	gefunden
C_6	19,89	19,73
H_5	2,76	2,72
Ag	59,55	59,32
O_4	17,80	18,23
	100,00.	

Das frisch gefällte Silbersalz liefs sich ohne bedeutende Schwärzung aus heifsem Wasser umkrystallisiren, das einmal über Schwefelsäure getrocknete wird beim Kochen mit Wasser gröfstentheils zersetzt.

Das Bleisalz, dargestellt durch Sättigen der reinen Säure mit Bleioxydhydrat, stellte eine strahlig krystallinische Masse dar, welche in der Wärme der Hand zu einer klebrigen Flüssigkeit zerfliefst.

Das Barytsalz trocknete zu einer gummiartigen Masse ein, welche nach einiger Zeit zu blumenkohlähnlichen Büscheln aufschwoll, die an der Luft verwitterten und zerfielen.

Das Salz enthält 36,38 pC. Krystallwasser (9 At.), welche es beim Erwärmen bis 140° verliert. 1,430 Grm. hinterliefsen, mit Schwefelsäure behandelt, 1,186 BaO SO_3 = 54,42 pC. Baryt.

Das Natronsalz konnte nur einmal, nachdem es zum Schmelzen erhitzt und in möglichst wenig Wasser gelöst worden, zum Krystallisiren gebracht werden. In der Regel wurde es als talgartige Masse gewonnen.

Sämmtliche Salze zeigten, in kleinen Stücken auf Wasser geworfen, die rotirende Bewegung der buttersauren Salze.

Ueber die Constitution einiger Alkaloïde; vorläufige Mittheilung von *Theodor Wertheim*.

1) Behandelt man Narcotin bei einer Temperatur von 220° C. mit einem Ueberschufs von Kali- oder Natronhydrat, so erhält man ein farbloses Destillat von stechend ammoniakalischem Geruche und beifsendem Geschmack. Die Dämpfe desselben bläuen rothes Lackmuspapier und bilden weifse Nebel mit Salzsäure. Das Destillat verdankt diese Eigenschaften der Gegenwart einer sehr flüchtigen flüssigen Basis, deren concentrirte wässerige Lösung es darstellt. Verdünnt man dieselbe mit viel Wasser, so tritt neben dem ammoniakalischen Geruche ein eigenthümlicher Beigeruch nach eingesalzenen Häringen hervor; der Geschmack der verdünnten Lösung ist schwach bitter. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet diese Basis in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Aus der concentrirten weingeistigen Lösung der salzsauren Verbindung wird durch Platinchlorid das Platindoppelsalz als amorpher hellgelber Niederschlag gefällt. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet es sich in ausgezeichnet schönen Krystalldrusen von hell orangenrother Farbe aus. Beim Erhitzen auf 100° nimmt das vollkommen reine Platindoppelsalz in schwachem Grade den oben erwähnten Geruch nach Häringen an, ohne sich jedoch irgend merklich zu verändern. Genau stimmende Analysen desselben gaben die Formel: $C_6 H_9 N + Cl H + Pt Cl_2$, woraus sich sofort für die Basis selbst der Ausdruck: $C_6 H_9 N$ ergibt. Ein Blick auf diese Formel und auf das dargelegte Bild der Eigenschaften dieser Basis zeigt sogleich, dafs sie in die Reihe der jüngst von A. Wurtz entdeckten Basen gehört, in welcher sie dasjenige Glied repräsentirt das dem hypothetischen Aether: $C_6 H_7 O$ entspricht. Die neue Basis mufs demnach als: $C_6 H_7, N H_2$ oder als: $C_6 H_6, N H_3$ betrachtet werden. Da Wurtz die Namen seiner

Basen von der Nomenclatur der entsprechenden Alkoholreihe abgeleitet hat, so erscheint es wünschenswerth, auch für diese Basis den Namen in analoger Weise zu bilden. Würde man etwa für das Alkoholradical : C_6 H_7 den Namen Oenyl wählen, den Berzelius einmal für Kane's Mesityl vorschlug, so würde die neue Basis den Namen Oenylamin oder Oenyliak erhalten, was jedenfalls auch kürzer und wohlklingender wäre, als die Namen Metacetamin oder Metacetak, die man von der Metacetonsäure ableiten könnte.

Es fragt sich nun zunächst, wie diese Basis aus dem Atom des Narcotins hervorgegangen ist. Könnte man sie darin präexistirend annehmen, so würde sich für das Narcotin der Ausdruck: $(C_6 H_9 N + C_{40} H_{16} O_{14})$ oder: $(C_6 H_9 N + 2[C_{20} H_8 O_7])$ ergeben. Die Gruppe: C_{20} H_8 O_7 unterscheidet sich aber von dem Complex der Opiansäure blofs durch ein Minus von 2 Aeq. Sauerstoff, so dafs dieser Spaltung zufolge das Narcotin als Verbindung von 1 Aeq. Oenylamin mit 2 Aeq. einer Säure gedacht werden dürfte, die man opianige Säure nennen könnte. Allein so plausibel auch diese Betrachtung an und für sich wäre, so ist doch offenbar das Cotarnin, das von Wöhler und von Blyth erhalten wurde, ein näheres Zersetzungsproduct des Narcotins, als das Oenylamin und man ist weit eher berechtigt anzunehmen, dafs das Cotarnin in dem Atom des Narcotins ursprünglich enthalten ist und dafs erst aus dem Cotarnin durch eine Spaltung in zweiter Reihe das Oenylamin entsteht. — Nimmt man mit Wöhler im Cotarnin 26 Aeq. Kohlenstoff an, so bleibt nach Abzug des Oenylamins gleichfalls eine Gruppe als Rest, aus der durch einfache Oxydation Opiansäure entstehen kann. Wahrscheinlich wird sich also nach gehöriger Feststellung des Ausdruckes für das Cotarnin der richtige Gesichtspunct für eine gemeinsame Auffassung beider Zersetzungsweisen ohne grofse Schwierigkeit ergeben. Ich beabsichtige in dieser Richtung directe Versuche mit Cotarnin anzustellen.

2) Behandelt man Morphin bei einer Temperatur von 200° C. mit einem Ueberschusse von Kalihydrat, so erhält man ein Destillat, dessen äufsere Eigenschaften von denen des oben beschriebenen nur wenig abweichen. Der Geruch desselben ist gleichfalls stechend ammoniakalisch, der Geschmack scharf und brennend. Die schwefelsaure Verbindung der Basis, die diesen Reactionen zu Grunde liegt, ist in Weingeist nur sehr wenig löslich; die salzsaure Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als einen blafsgelben Niederschlag. In Wasser ist es leicht löslich, besonders beim Erwärmen und scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in der Form von schönen goldglänzenden Krystallschüppchen ab. Die Zusammensetzung dieses Platindoppelsalzes ist $= C_2 H_5 N + Cl H + Pt Cl_2$; die Basis erhält somit die Formel: $C_2 H_5 N$, d. i. die Formel von Methylamin. Weitere Versuche, mit deren Ausführung ich gegenwärtig beschäftigt bin, werden hoffentlich die erwünschten Aufschlüsse über die Entstehung dieser Base aus dem Morphin liefern.

3) Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Chinin: Chinolin. Vermeidet man bei diesem Procefs eine zu hohe Temperatur, so findet man in dem Rückstande der Destillation gröfsere oder kleinere Mengen von ameisensaurem Kali. Eine Temperatur von 180—190° C. ist hinreichend, diese Zersetzung zu bewirken. Um einen festen Anhaltspunct für die Erklärung der hierbei stattfindenden Einwirkung zu gewinnen, erschien es vor Allem nöthig, die Formel des Chinins einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Ende wurde zuerst das schwefelcyanwasserstoffsaure Salz dieser Base dargestellt. Es gelang dasselbe in schönen hell citronengelben Krystallen des hemiorthotypen Systems, von solcher Gröfse und Regelmäfsigkeit zu erhalten, dafs sie einer genauen Messung mittelst des Reflexionsgoniometers unterzogen

werden konnten. Analysen dieser Verbindung, welche sowohl untereinander, als mit dem Resultat der Berechnung sehr gut übereinstimmten, gaben die Formel: $C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2 + C_2\ N\ S_2\ H$. Daraus ergibt sich für das Chinin der Ausdruck: $C_{20}\ H_{12}\ NO_2$, also dieselbe Formel, die von Liebig schon vor einer Reihe von Jahren für dasselbe aufgestellt, aber seither von Laurent und anderen Chemikern vielfach bestritten worden war. Zu noch gröfserer Sicherheit wurden noch mehrere andere schön krystallisirte Verbindungen des Chinins dargestellt und analysirt. Ihre Untersuchung führte mit völliger Uebereinstimmung zu dem gleichen Resultate für die Zusammensetzung des Chinins. Die untersuchten Verbindungen waren: 1) eine Doppelverbindung von cyanwasserstoffsaurem Chinin mit Platincyanür $= \overset{+}{\mathrm{Chi}}\ Cy\ H + Pt\ Cy + 1\ aq.$; 2) eine Doppelverbindung von chlorwasserstoffsaurem Chinin mit Platincyanid $= \overset{+}{\mathrm{Chi}}\ Cl\ H + Pt\ Cy_2$; 3) eine Doppelverbindung von schwefelblausaurem Chinin mit Quecksilbercyanid $= 2\ (\overset{+}{\mathrm{Chi}}\ Cy\ S_2\ H) + Hg\ Cy$, und endlich eine ähnliche Verbindung von schwefelblausaurem Chinin mit Quecksilberchlorid $= 3\ (\overset{+}{\mathrm{Chi}}\ Cy\ S_2\ H) + 4\ (Hg\ Cl)$. Das schwefelcyanwasserstoffsaure Chinin und die Doppelverbindungen 1 und 2 waren durch Fällung der Lösung von schwefelsaurem Chinin mittelst der Lösungen der entsprechenden Kalisalze dargestellt worden. Die Doppelverbindungen 3 und 4 wurden durch Fällung der Auflösung von schwefelcyanwasserstoffsaurem Chinin mittelst der Lösungen von Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid erhalten.

Zieht man nun von dieser Formel des Chinins den Ausdruck für das Chinolin: $C_{18}\ H_8\ N$ ab, so bleibt der Ausdruck: $C_2\ H_4\ O_2$ übrig. Aus dieser mit Methyloxydhydrat isomeren oder identischen Gruppe ist offenbar die Ameisensäure entstanden, die durch die Einwirkung des Kalihydrates erhalten wird. Man wäre also nach dem hier Mitgetheilten vielleicht berechtigt, das Chinin

als eine copulirte Verbindung von Chinolin mit Methyloxydhydrat oder einer damit isomeren Gruppe zu betrachten. Indessen liegt noch eine andere Vermuthung sehr nahe, die durch die wichtigen Entdeckungen, die neuerlich Wurtz veröffentlichte, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnen mufs. Statt: $C_2 H_4 O_2 + C_{18} H_8 N$ kann nämlich auch gesetzt werden: $(C_2 H_2 + C_{18} H_8 N + 2 aq.)$ und das Chinin wäre dann als Methyliak anzusehen, in welchem das Ammoniak durch Chinolin ersetzt ist. Ich behalte mir vor, auch diesen Gegenstand baldmöglichst weiter zu verfolgen. Die Analysen, auf welche ich mich in den obigen Mittheilungen beziehe, werde ich, so wie die Details der bisherigen Versuche, zugleich mit den weiteren Ergebnissen der Untersuchung veröffentlichen.

Ueber die physiologischen Wirkungen analog constituirter organischer Materien;

von *J. Schlofsberger.*

Eine Reihe von Versuchen über die Wirkungen des chemisch reinen *Methyl*- und *Amylalkohols*, welche ich theils in Gemeinschaft mit Professor Griesinger, theils allein, an Hunden, Katzen und Kaninchen anstellte, führte zu folgenden, freilich immerhin fragmentarischen, Ergebnissen:

1) Beide Alkoholarten wirken auf den thierischen Organismus in einer dem (Aethyl-) Alkohol *höchst ähnlichen* Weise, indem sie ganz übereinstimmend in kleineren Gaben die Symptome leichterer oder schwererer *Berauschung*, bei gröfseren Dosen völlig *scheintod*ähnlichen Schlaf hervorbringen. Der Amylalkohol scheint rücksichtlich der Energie seiner narcotischen Wirkung den absoluten Aethyl- oder Methylalkohol kaum zu übertreffen.

Grofse kräftige Hunde ertrugen selbst Dosen von 1 Unze Holzgeist oder ½ Unze Fuselöl, ohne dafs ihr Scheintod in wirklichen Tod überging.

2) Beide Alkohole werden, gerade wie es auch vom Aethylalkohol nachgewiesen ist, im *Blute sehr schnell zersetzt*, so dafs oft schon nach wenigen Stunden ihr Geruch im Blute (selbst bei dessen Destillation) nicht mehr oder nur schwach zu erkennen ist. Dagegen wurde doch in zwei Fällen, wo eine halbe Stunde nach Injection einer beträchtlichen Gabe von Fuselöl in den Magen die Carotis geöffnet wurde, in deren Blute ein ganz deutlicher Fuselgeruch wahrgenommen; dasselbe gelang in mehreren Fällen bei dem Blute der Venae jugulares und des Herzens. Die Alkohole werden also, wenigstens theilweise, vom Magen aus *in das Blut als solche aufgenommen.*

In gewissen blutreichen Drüsen, wie der Milz und Leber, hielt der Geruch nach dem in den Magen gebrachten Alkohol noch am längsten und deutlichsten an. Dagegen konnte im *Gehirn* von Thieren, welche Holzgeist oder Fuselöl durch den Magen oder durch das Rectum eingespritzt erhalten hatten, *nie* ein unzweideutiger Geruch nach diesen Substanzen wahrgenommen werden.

3) Auf die *Schleimhäute* wirken die genannten wasserfreien Alkohole ebenfalls ganz in der Art des gemeinen Alkohols, indem sie das Epithelium derselben verändern, gleichsam austrocknen, oft leicht abziehbar machen und auf den Mucosen selbst stellenweise Röthungen und Blutunterlaufungen (Extravasate) erzeugen.

4) Die Frage, ob diese Alkohole bei ihrer Zersetzung innerhalb der Blutbahn in die ihnen entsprechenden *Säuren* sich umwandeln (verwesen), ehe sie vollständig verbrennen, könnte ich nicht zur vollständigen Lösung bringen, da die Versuchsresultate sich hierin widersprechen. Bei zwei Versuchen mit Einspritzung von Holzgeist in den Magen (bei Hunden), liefs

sich im Blute, nach Abscheidung seiner gerinnbaren Bestandtheile und bei der Destillation der übriggebliebenen Flüssigkeit mit ganz verdünnter Schwefelsäure, ein Destillat gewinnen, welches unzweideutige Reactionen von *Ameisensäure* (auf Silberoxyd, Quecksilberoxyd etc.) ergab. Bei gleicher Darreichung von Fuselöl dagegen konnte bei ähnlich eingeleiteter Prüfung des Blutes *keine Baldriansäure* nachgewiesen werden, deren Geruch sie doch so leicht erkennen läfst. Bekanntlich glauben Bouchardat und Sandras Spuren von Essigsäure im Blute solcher Thiere gefunden zu haben, welche ein mit Branntwein getränktes Futter genossen hatten. Uebrigens ist auch rücksichtlich des ersterwähnten Resultats (mit Holzgeist) noch die Vorfrage zu lösen, ob das normale Blut von Hunden, namentlich bei gemischter Kost, nicht vielleicht Spuren von Ameisensäure enthält.

Mehrmals bemerkte ich an der Milz und Leber solcher Thiere, denen 1—4 Stunden vor ihrer Tödtung gröfsere Gaben von Fuselöl beigebracht worden waren, bei *mehrtägigem Liegen jener Organe an der Luft* einen auffallend deutlichen und reinen Geruch nach Baldriansäure, während sie bei der Section selbst nur nach Fusel gerochen hatten. Der Baldriansäuregeruch begann, ehe Fäulnifs eintrat; übrigens kam er aus mir unbekannten Ursachen nicht in allen Fällen zum Vorschein, selbst unter scheinbar vollständig gleichen Verhältnissen.

5) Im *Harne* der Thiere, die einmalige oder wiederholte Gaben jener Alkohole erhalten hatten, konnte in einzelnen Fällen ein Geruch nach dem angewandten Alkohol entdeckt werden, in anderen nicht. Dagegen gelang es mir nicht *einmal*, Ameisensäure oder Baldriansäure *sicher* darin aufzufinden.

Einige mit *Baldriansäure*, sowie mit *Buttersäure* angestellte Versuche bewiesen, dafs diese *flüchtigen* Säuren aus der

Reihe : $C^n H^n + O^4$, ebenso wie es von der Essigsäure und Ameisensäure schon länger bekannt ist, im *concentrirten* Zustande in Magen gebracht, heftige Entzündung von dessen Schleimhaut, mit stellenweiser Erweichung und Blutaustritt, namentlich am Fundus desselben, erzeugen.

Ich hoffe demnächst Versuche mit den der Benzoësäure ähnlichen Säuren anstellen zu können, wobei mir namentlich die Frage interessant scheint, ob diese Säuren ebenfalls als Hippursäure in den Harn übergehen (wie es von der Zimmtsäure schon behauptet worden ist), oder ob bei ihrer Darreichung analoge, aber nicht identische, gepaarte Säuren darin auftreten.

Briefliche Nachricht über einen Kohlenstickstoff und Schwefelgehalt gewisser Eisensorten;

von Dr. *A. Buchner* sen.

Die merkwürdige Entdeckung Wöhler's, dafs die schönen Titankrystalle aus den Hohofenschlacken von Rübeland eine Verbindung des Titans mit Kohlenstickstoff sind, erinnert an die bekannte Entdeckung vom Prof. Schafhäutl während seines Aufenthalts in England (1839), dafs das *weifse Roheisen*, so wie auch der *englische Gufsstahl* aufser Kohlenstoff auch *Stickstoff* enthält, den er quantitativ darin nachgewiesen hat *).

Da das gepulverte Eisen, welches für den Arzneigebrauch unter dem Namen *Ferrum alcoholisatum* im Droguenhandel vorkommt und womit die Fabrik von Friedr. Egloff in Reuta (in

*) Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie XIX, 168. XX, 484. XXI, 138, 140 und 151.

Tyrol) fast alle Droguenhandlungen und Apotheken wenigstens in Süddeutschland versieht, kein weiches Schmiedeeisen zu seyn scheint, denn es hinterläfst beim Auflösen in Salzsäure einen nicht unbedeutenden kohligen Rückstand, so wollte ich wissen, ob es auch Kohlenstickstoff enthält, wie das weifse Roheisen. Ich mengte daher 240 Gran dieses Eisenpulvers mit reinem kohlensaurem Kali, wovon ich mich überzeugt hatte, dafs es keine Spur von Cyan, Chlor oder Schwefelsäure enthält. Das Pulver wurde in einem kleinen Retörtchen, deren Hals in Salzsäure tauchte, über freiem Kohlenfeuer anderthalb Stunden lang einer dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt, wobei sich nur wenig Ammoniak entwickelte, denn das erzeugte Platinsalz ist so unbedeutend, dafs es kaum der Mühe werth ist, dasselbe quantitativ zu bestimmen.

Das Kali in der Retorte trennte ich vom Eisen durch Wasser. Die klare farblose Solution gab mit Eisenchlorid, so wie mit schwefelsaurem Eisenoxyd, sogleich eine schöne blutrothe Tinctur, ohne Trübung bei alkalischer Reaction. Das mit Eisenpulver geglühte Kali enthält also, wie es scheint, *Schwefelcyankalium* *). Es war also zu vermuthen, dafs das Tyroler Eisenpulver aufser Kohlenstickstoffeisen auch Schwefeleisen enthalte; dieses fand ich vollkommen bestätigt, als ich einen Theil des Eisenpulvers in kochendem Königswasser auflöste und die Solution mit Chlorbarium prüfte, wobei sich eine sehr geringe Menge schwefelsauren Baryts niederschlug.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs das Schwefelcyankalium bei meinem Versuche durch die Einwirkung der atmosphärischen

---

*) Dieser Schlufs bedarf weiterer Belege, denn Cyankalium und Schwefeleisen geben mit Wasser Blutlaugensalz und Schwefelkalium, sodann giebt Eisenoxydsalz in einer alkalischen Flüssigkeit, welche Schwefelcyankalium enthält, einen Niederschlag ohne blutrothe Färbung, letztere entsteht in einer sauren Flüssigkeit.

d. R.

Luft auf das Kali und den Kohlen- und Schwefelgehalt des Eisens entstanden sey; denn die Retorte war klein und durch Salzsäure von dem Einflufs der äufsern Luft abgesperrt, auch wurde die Luft aus der Retorte gleich Anfangs durch rasches Erhitzen ausgetrieben.

Uebrigens wünsche ich, dafs mein Versuch nur als ein vorläufiger angesehen werden möge, der die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand zu lenken geeignet seyn dürfte.

Arsenikgehalt des Carlsbader Sprudelsteins.

Seitdem Walchner das allgemeine Vorkommen des Arseniks in den ocherartigen Absätzen von Mineralquellen nachgewiesen hat, ist, so viel ich weifs, der Carlsbader Sprudelstein in dieser Hinsicht noch nicht geprüft worden. Die Hrn. Blum und Leddin haben unter meiner Leitung diese Untersuchung vorgenommen und haben auch in diesem Sinter einen ansehnlichen Arsenikgehalt aufgefunden.

100 Gramm von Eisenoxyd dunkelbraun gefärbter Sprudelstein, den ich unmittelbar von Carlsbad erhalten hatte, wurden in Salzsäure aufgelöst, bereitet vermittelst destillirter, geprüfter Schwefelsäure. Nachdem durch schweflige Säure das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und die überschüssige schweflige Säure durch Kochen ausgetrieben worden war, wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt.

Es wurden 0,446 Grm. rein gelbes Schwefelarsenik erhalten, woraus sowohl durch Cyankalium, als auch, nach vorhergegangener Oxydation, vermittelst des Marsh'schen Apparats Arsenik in metallischer Form dargestellt wurde.

In 1000 Theilen des dunkelgefärbten, sehr eisenhaltigen Sprudelsteins sind demnach 2,72 metallisches Arsenik, oder 3,72 arsenige Säure, oder 6,72 basisches arsenigsaures Eisenoxyd, $\ddot{Fe}\,\ddot{As}$, enthalten. Letzteres ist höchst wahrscheinlich die Form, in welcher es in diesem Sinter enthalten ist, wie aus den früheren Versuchen von Will *) über die Absätze aus anderen Quellen hervorzugehen scheint. *W.*

Notiz über die Bereitung der wasserfreien Blausäure.

L. Gmelin hat in seinem Handbuche der Chemie Bd. IV, S. 315 bei der von mir **) angegebenen Bereitungsweise der Blausäure einige Uebelstände hervorgehoben, die vollkommen gegründet, indessen leicht zu beseitigen sind. Ich halte daher diese Methode, auf deren erste Erfindung ich übrigens keinen Anspruch mache, noch immer für die leichteste und gefahrloseste, um durch eine einzige Operation wasserfreie Blausäure zu gewinnen.

Ein wesentlicher Umstand, der allerdings in der von mir gegebenen Zeichnung verfehlt wurde, ist, dafs der Hals der Retorte in einem Winkel von ungefähr 45° aufrecht gestellt und zuweilen selbst schwach abgekühlt wird, damit sich hier das meiste Wasser condensire und wieder zurückfliefse. Dann hat man ein Zerfliefsen des Chlorcalciums nicht zu befürchten. Indessen ist es gut, zwischen dem Retortenhalse und dem Uförmigen Chlorcalciumrohr *bc* noch ein kleines Zwischengefäfs

---

*) Diese Annalen Bd. LXI, S. 195.

**) Berzelius Lehrbuch der Chemie I, S. 816, und Handwörterbuch der Chemie II, S. 406.

anzubringen, auf dessen Boden man eine Schicht von Chlorcalcium oder auch von rohem Cyankalium schütten kann. Das Chlorcalciumrohr kann gleich von Anfang an mit Wasser von etwa 30° umgeben werden; die Blausäure geht dann gleich gasförmig hindurch und wird dennoch vollkommen wasserfrei. Auch das Zwischengefäfs mufs in warmem Wasser stehen. Die Condensation des Blausäuregases bewirkt man dadurch immer am sichersten, dafs man das schmale und hohe Condensationsgefäfs *e* mit einem Gemische von Eis und Kochsalz umgibt. Die Blausäure wird dann krystallisirt erhalten, daher auch das Gefäfs zuweilen etwas tiefer gestellt werden mufs, damit die Mündung des Ableitungsrohrs *f* durch die erstarrende Säure nicht verschlossen wird.

Bei der Wohlfeilheit des Blutlaugensalzes halte ich dieses, ungeachtet es dabei nur partiell zersetzt wird, für das zweckmäfsigste Material, um auf die obige Weise unmittelbar daraus wasserfreie Blausäure zu bereiten. Auf 10 Theile Salz nimmt man 7 Thle. Schwefelsäure und 14 Thle. Wasser. Eine Eingufsröhre im Tubulus der Retorte ist dann unnöthig. Dieses Gemisch kocht über freiem Kohlenfeuer ganz gleichförmig, ohne Stofsen und ohne dafs dem Blausäuregas viel Wasser folgt.

Den Rückstand in der Retorte kann man, nachdem man ihn durch Decantiren einige Mal mit Wasser gewaschen hat, durch Kochen mit roher Salpetersäure in Berlinerblau verwandeln und dadurch zur Bereitung von Cyanquecksilber anwendbar machen. *W.*

Ueber das Cyan-Titanchlorid.

In der Abhandlung über das Titan *) habe ich erwähnt, dafs Titanchlorid und Cyanchlorid eine bestimmte Verbindung mit

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 35.

einander bilden. Ohne das Daseyn derselben würde man die Titanwürfel wahrscheinlich noch lange für das reine Titan gehalten haben, denn diese Verbindung war es, die durch ihre Flüchtigkeit und Krystallisirbarkeit den Cyangehalt darin verrieth. Es war daher auch von einigem Interesse, ihre Zusammensetzung auszumitteln.

Die Verbindung entsteht augenblicklich und unter starker Wärmeentwickelung, wenn man gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid leitet *). Nach kurzer Zeit ist letzteres in eine voluminöse, gelbe, krystallinische Masse verwandelt, die man zuletzt durch Schütteln und gelinde Erwärmung vollständig mit Cyanchlorid zu sättigen sucht.

Das Cyan-Titanchlorid ist citrongelb und sehr flüchtig. Noch weit unter 100° fängt es an sich zu verflüchtigen und sich in klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren. Ihre Form scheint ein Rhombenoctaëder zu seyn. An feuchter Luft raucht es sehr stark und wird sehr bald milchweifs, indem es den reizenden Geruch des Cyanchlorids ausstöfst. Von Wasser wird es unter heftiger Erhitzung und unter Entwickelung von Chlorcyangas vollkommen klar aufgelöst. In erwärmtem Titanchlorid ist es

---

*) Das Chlorcyan bereitet man am einfachsten auf die Weise, dafs man eine gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid, zu der man noch einen Ueberschufs von fein geriebenem Cyanid geschüttet hat, mit Chlorgas sättigt und den übrigen Raum des nur zum Theil mit der Lösung gefüllten Gefäfses sich mit Chlorgas füllen läfst. Das Gefäfs wird hierauf, verschlossen, so lange im Dunkeln stehen gelassen, bis nach öfterem Umschütteln alles Chlor gebunden oder alles Quecksilbercyanid aufgelöst ist. Um noch freies Chlor wegzunehmen, schüttelt man die Lösung mit etwas Quecksilber. Hierauf giefst man sie in einen Kolben, verbindet diesen mit einem Chlorcalciumrohr, das mit einer Ableitungsröhre versehen ist, und erhitzt die Flüssigkeit, bis sie durch Entweichung des Chlorcyangases in gelindes Sieden gekommen ist. Will man das Chlorcyan für sich condensirt, flüssig oder krystallisirt, haben, so braucht man es nur in ein mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgebenes Rohr zu leiten.

unverändert löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Es absorbirt unter starker Erhitzung Ammoniakgas und bildet damit eine tief orangerothe Verbindung, die in feuchter Luft ebenfalls weifs und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure zersetzt wird.

Das Cyan-Titanchlorid ist nach der Formel:

$$\text{Cy Cl} + 2\ \text{Ti Cl}^2$$

zusammengesetzt, wonach es in 100 Theilen enthalten mufs:

Cyanchlorid	24,44
Titanchlorid	75,56.

Zur Analyse wurden 3,008 Grm. angewendet, auf die Weise abgewogen, dafs in einem gewogenen Kugelapparat eine unbestimmte Menge dünn ausgebreiteten Titanchlorids mit Cyanchlorid vollständig gesättigt und das Product gewogen wurde, nachdem durch getrocknete Luft alles überschüssige Cyanchlorid aus dem Apparat ausgetrieben worden war. Die Verbindung wurde dann vorsichtig in Wasser gelöst und die Titansäure im Sieden durch kaustisches Ammoniak gefällt.

Es wurden 0,964 Grm. geglühter Titansäure erhalten, entsprechend 2,283 Grm. oder 75,89 pC. Titanchlorid.

Mit Zinnchlorid konnte ich keine ähnliche Verbindung hervorbringen. *W.*

Ueber einige Reagentien auf Chinin;

von Professor Dr. *Vogel* jun.

Ein sehr charakteristisches Reagens auf schwefelsaures Chinin ist schon von Brandes angegeben worden. Es besteht darin, dafs man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorwasser versetzt und dann kaustisches Ammoniak hinzufügt, wo-

durch eine smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit erfolgt. Von diesem Versuche ausgehend, ist es mir gelungen, durch Anwendung einiger anderer Reagentien sehr auffallende Farbenveränderungen in der schwefelsauren Chininauflösung hervorzubringen.

Bringt man zu einer mit Chlorwasser versetzten Auflösung von schwefelsaurem Chinin statt des Ammoniaks einen Ueberschufs von concentrirter Kaliumeisencyanürlösung, so entsteht sogleich eine dunkelrothe Färbung, welche einige Stunden anhält, dann aber besonders durch Einwirkung des Lichts in's Grüne übergeht. Diese Reaction eignet sich als sehr charakteristisch für Chinin namentlich zu Vorlesungsversuchen. Wird statt des Ammoniaks kaustisches Kali angewendet, so färbt sich die Lösung schwefelgelb. Statt des Chlorwassers kann auch vortheilhaft eine mit Salzsäure versetzte Chlorkalklösung genommen werden, in welchem Falle sich auf Zusatz von Ammoniak ein grünes Pulver niederschlägt. Da die angegebenen Reactionen mit dem Cinchonin nicht stattfinden, so können sie als Unterscheidungsmerkmale beider Alkaloïde betrachtet werden. Da nach den neuesten Berichten französischer Chemiker die künstliche Darstellung der Pflanzenalkaloïde direct aus den Elementen in Aussicht gestellt wird, so wäre es sehr zu wünschen, dafs auf diese Substanzen charakteristiche, besonders Reactionen mit Farbenveränderung aufgefunden würden, welche zur Beurtheilung der künstlichen Producte wesentliche Anhaltspuncte bilden könnten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak;

von *C. Gerhardt* und *A. Laurent* *).

Es ist bekannt, dafs der Platinsalmiak, wenn man ihn mit concentrirtem Ammoniak digerirt, sich allmählig vollständig auflöst, ohne die Flüssigkeit zu färben. Mit diesem Product haben wir einige Versuche angestellt. Alkohol schlägt daraus reichliche, weifse Flocken nieder, welche beim Trocknen in eine harzartige, blafsgelbe Masse sich verwandeln, die in Wasser sich leicht löst. Die alkoholische Flüssigkeit enthält viel Salmiak und man mufs selbst das getrocknete Harz nochmals in kochendem Alkohol lösen, weil es immer viel Salmiak enthält.

Dieses Harz wurde, bei 160° getrocknet, der Analyse unterworfen:

I. 0,885 Grm. gaben beim Glühen 0,493 Platin.

0,300 Grm. mit Kali geschmolzen, mit Salpetersäure angesäuert und durch Silberlösung gefällt, gaben 0,269 Chlorsilber.

0,300 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,085 Wasser.

0,400 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 52 CC. Stickstoff bei 15° und 760 MM.

II. 0,449 Grm. von anderer Bereitung hinterliefsen 0,258 Platin.

III. 0,500 Grm. einer dritten Darstellung hinterliefsen 0,286 Platin.

0,395 Grm. derselben Darstellung gaben 0,322 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

*) Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 113.

	I.	II.	III.
Platin	57,9	57,4	58,2
Chlor	22,4	„	20,4
Wasserstoff	3,1	„	„
Stickstoff	15,0	„	„

Diese Zahlen nähern sich sehr dem Verhältnifs: $Pt\,Cl\,N_2\,H_5$, nach welchem dieses Harz einfach aus dem Platinchloridammonium und Ammoniak, unter Austritt von 2 Cl H, entstände:

$$NH_3, Cl\,H + Pt\,Cl_2 + NH_3 = 2\,Cl\,H + Pt\,Cl\,N_2\,H_5.$$

Es ist in der That:

Pt	99	58,8
Cl	35,5	21,4
N_2	28	16,0
H_5	5	2,9
	167,5	100,0.

Die analysirte Substanz war nicht absolut rein, denn sie gab beim Erhitzen auf 160—210° Spuren von Wasser und von Ammoniak aus, und bei höherem Erhitzen entwickelte sie Salzsäure und wurde unlöslich. Die Unmöglichkeit, diesen Körper in regelmäfsiger Form zu erhalten, erlaubte nicht das genauere Studium dieses Gegenstandes. Wir haben jedoch nachgewiesen, dafs dieser Körper mit oxalsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Ammoniak weifse Niederschläge giebt, welche indessen nicht in krystallisirter Form erhalten werden konnten und bei der Analyse wechselnde Resultate gaben. Der durch kohlensaures Ammoniak bewirkte Niederschlag entwickelt, mit Säuren zusammengebracht, Kohlensäure. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Lösung des Harzes einen Niederschlag, der ein Gemenge von Chlorsilber und einem anderen in Wasser unlöslichen Platinsalz zu seyn scheint.

Welches nun aber auch die Zusammensetzung dieser Niederschläge seyn mag, mit deren Analyse wir viel Zeit und Substanz verloren haben, so scheint es uns klar, dafs das Harz

das Chlorür einer, den von Gros und Reiset entdeckten ähnlichen, Platinbase ist.

Berichtigung eines Irrthums;
von *A. Schlieper.*

In meiner Abhandlung (diese Annalen Bd. 67, S. 229) steht bei den analytischen Resultaten in Betreff des sauren lantanursauren Kali's Folgendes:

„3) 0,2607 Grm. des *lufttrocknen* Salzes gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,815 Grm. Platinsalmiak = *0,05119 Grm. Stickstoff.*“

Wird nun von 0,816 Grm. Platinsalmiak, nach dem Rose'schen Handbuche das Ammoniak und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoffgehalt berechnet, so erhält man 0,05169 Grm. Stickstoff statt 0,05119 Grm., wie irrthümlich angeführt worden ist; also nur ein Schreibfehler in der vierten Decimalstelle, welcher jedoch auf das ganze Resultat einen Unterschied von mehr als 2 pC. Stickstoff ausmachte. Dieser Fehler ist dem Scharfblicke L. Gmelin's nicht entgangen, und die Auffindung desselben gab ihm Veranlassung alle aufgestellten Formeln zu verwerfen.

Aber in demselben Satze ist ein zweiter, leicht nachzuweisender Schreibfehler, der, von L. Gmelin übersehen, merkwürdigerweise den begangenen Rechnungsfehler vollkommen compensirt und alle von mir aufgestellten Formeln wieder als die allein richtigen erkennen läfst.

Diese vollständige Compensation der beiden Schreibfehler in Bezug auf das Hauptresultat, den procentischen Stickstoffgehalt, ist die Ursache, dafs ich dieselben selbst übersehen habe.

Nämlich statt „0,2607 Grm. des *lufttrocknen* Salzes“ mufs es heifsen : 0,2607 Grm. des *getrockneten* (bei 100°) Salzes, oder auch 0,2934 Grm. des lufttrocknen Salzes, wie sich aus Folgendem ergibt : Die Quantität des mir zu Gebote stehenden reinen Materials war so gering, dafs ich genöthigt war, dieselbe Quantität Substanz, die mir zur Bestimmung des Krystallwassers gedient hatte, nachher zur Stickstoffbestimmung zu verwenden; der Beweis hiervon liegt in den Zahlen der Krystallwasserbestimmung desselben Salzes, siehe S. 230 a. d. O., wo es heifst:

„0,2934 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0327 Wasser, welche Menge Wasser genau vier Aequivalenten entspricht.“

Subtrahirt man das gefundene Wasser 0,0327 Grm. von der Quantität des angewandten lufttrocknen Salzes 0,2934, so erhält man 0,2607 Grm. des trocknen Salzes; genau dieselbe Menge, die mir zur Stickstoffbestimmung gedient hatte.

Der berechnete Stickstoffgehalt meiner Formel ist 17,27 pC., der nach den gefundenen Resultaten *richtig* berechnete Stickstoffgehalt ist 17,61 pC., der bei der frühern Aufstellung irrthümlich angegebene ist 17,47 pC.; berechnete und gefundene Stickstoffmengen stimmen demnach hinlänglich genau, um die Beibehaltung der von mir angegebenen Formeln zu rechtfertigen.

Ueber eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanwasserstoff;

von *F. Wöhler.*

Gleichwie das Titanchlorid die Fähigkeit hat, sich mit Cyanchlorid zu verbinden *), so vereinigt es sich auch mit wasser-

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 219.

freier Cyanwasserstoffsäure. Giefst man letztere zu dem Chlorid, so geht die Vereinigung augenblicklich unter Erhitzung und Aufkochen vor sich und beide Flüssigkeiten verwandeln sich in eine pulverförmige, gelbe Masse. Wegen der Heftigkeit der Einwirkung ist es gut, sie zuvor wenigstens bis zu 0° abzukühlen oder die Blausäure gasförmig zu dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Chlorid zu leiten. Nach beendigter Sättigung destillirt man die überschüssige Blausäure bei gelinder Wärme ab und sublimirt dann die Verbindung zur Reinigung von etwa beigemengter Titansäure durch vorsichtiges Erhitzen in den Retortenhals.

Diese Verbindung ist sehr flüchtig und fängt schon unter 100° an sich zu sublimiren. Sie condensirt sich dabei zu klaren, glänzenden, citrongelben Krystallen, sehr ähnlich denen des Cyanchlorid-Titanchlorids, selbst in der Form, denn sie sind Rhombenoctaëder, theils einfach, theils mit Combinationen. Obgleich die Verbindung vor der Verflüchtigung nicht schmilzt, so vereinigen sich doch die Krystalle bei rascher Sublimation gewöhnlich zu einer zusammenhängenden, beim Erkalten vom Glase abspringenden Masse. An der Luft raucht sie schwach, riecht stark nach Blausäure, wird rasch weifs und zerfliefst bald zu einer klaren, dicken Auflösung. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und, bei wenig Wasser, unter Entwickelung von gasförmiger Blausäure, klar aufgelöst. Dampfförmig durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird sie zersetzt und überkleidet das Glas mit kupferfarbenem Stickstofftitan, dunkler wie gewöhnlich durch zugleich abgeschiedene Kohle. Durch Sublimation in Chlorgas wird sie nicht verändert, es wird dadurch der Wasserstoff nicht ausgeschieden.

Diese Verbindung besteht, wie die Analyse zeigte, aus 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 1 Aeq. Titanchlorid = $\text{Cy}\,\text{H} + \text{Ti}\,\text{Cl}^2$, während die Cyanchloridverbindung 2 Aeq. Titanchlorid enthält. Nach dieser Formel mufs sie in 100 Theilen enthalten:

Cyanwasserstoff	22,14
Titanchlorid	77,86.

3,962 Grm. der Verbindung, in dem Retortenhals, in dem sie sich sublimirt hatte, nach Abschmelzung desselben gewogen und in Wasser gelöst, gaben durch Fällung mit Ammoniak bei Siedhitze 1,316 Grm. geglühte Titansäure, entsprechend 3,117 Grm. oder 78,67 pC. Titanchlorid. — Eine Verbindung mit 2 Aeq. Titanchlorid würde 87,55 pC. enthalten.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Mellonkaliums;

von Dr. *W. Henneberg.*

1. *Darstellung des Mellonkaliums.* Die Bereitung dieses Körpers bietet so manche Eigenthümlichkeiten, dafs man mit immer neuem Interesse den verschiedenen Operationen folgt und stets auf ihren Erfolg gespannt ist. Nichts ist leichter, als sich eine kleine zur Analyse genügende Quantität Mellonkalium zu verschaffen, wie Liebig in seiner letzten Notiz (diese Annalen LXI, S. 262) versichert und ich nur bestätigen kann; sobald es sich indefs um das Studium der Zersetzungsprocesse handelt, werden gröfsere Mengen erfordert, deren Darstellung ohne vollkommen sichere Methode schon im Voraus ermüdet. Man weifs, dafs gerade in dieser Beziehung über das Mellonkalium von mehreren Seiten Klage erhoben ist, und ich halte es defshalb nicht für überflüssig, meine Erfahrungen mitzutheilen.

Unter den drei von Liebig *) angegebenen Darstellungsweisen habe ich nur zwei zur Anwendung gebracht, die eine, welche rohes Mellon, die andere, welche das Blutlaugensalz direct zur Gewinnung von Mellonkalium benutzt.

*) Ueber Mellon und Mellonverbindungen. Diese Annal. Bd. L, S. 337

Für die Methode, nach welcher das Mellonkalium durch Schmelzung von rohem Mellon (dem Rückstande von der Calcination des sogenannten Schwéfelcyans) mit Schwefelcyankalium bereitet wird, ist die äufserste Sorgfalt bei der Darstellung des rohen Mellons eine Bedingung des guten Erfolgs.

Man wähle als Ausgangspunct ein mindestens durch einmalige Krystallisation aus Weingeist gereinigtes Schwefelcyankalium. Zur Bereitung desselben schmilzt man (beiläufig gesagt) am zweckmäfsigsten zuerst eine Schwefelleber aus den 17 Theilen kohlensaurem Kali und 32 Theilen Schwefel der Liebig'schen Vorschrift und trägt in diese die 46 Theile geröstetes Blutlaugensalz ein, bis die Masse ruhig fliefst und jede Reaction auf Blutlaugensalz verschwunden ist. Der eiserne Topf, welcher als Schmelztiegel dient, wird gut verschlossen gehalten und nur einer ganz schwachen Glühhitze ausgesetzt; zuletzt kann das Feuer eine Zeit lang verstärkt werden, um das unterschwefligsaure Kali der Schwefelleber in schwefelsaures Salz überzuführen. Enthielte dieser Flufs neben Schwefelcyankalium nur schwefelsaures Kali als in Wasser löslichen Körper, so würde man seinen wässerigen Auszug direct zur Darstellung von Schwefelcyan anwenden können: er reagirt aber zuweilen stark alkalisch und entwickelt beim Kochen Ammoniak, wenn das Blutlaugensalz nicht stark genug ausgetrocknet war, oder die Temperatur bei schlechtem Verschlufs zu hoch gesteigert wurde. Der erste Auszug der geschmolzenen Masse wird durch mehrmaliges Kochen mit Wasser bereitet und von dem Schwefeleisen decantirt. Falls eine Neutralisation erforderlich, setze man verdünnte Schwefelsäure zu und dampfe dann zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt, die weingeistigen Mutterlaugen zu späteren Operationen aufbewahrt.

Nun wird mittelst einer unten trichterförmig erweiterten oder mit einem Trichter verbundenen Glasröhre in die warme

wässerige, mäfsig concentrirte Lösung des Schwefelcyankaliums Chlor geleitet.

Durch wiederholtes Reinigen des Trichters und gehörige Regulirung des Gasstromes suche man dabei vorzugsweise zu verhindern, dafs sich gröfsere zusammenhängende Stücke von Chlorkalium mit Schwefelcyan durchzogen bilden; denn das Auswaschen des Schwefelcyans geht am leichtesten von Statten, wenn es als ein gleichmäfsiger Schlamm gewonnen wird. Vermehrt sich die Menge des Schwefelcyans nicht mehr augenscheinlich, so unterbricht man den Gasstrom, filtrirt von der Mutterlauge und läfst in diese noch einmal Chlor einströmen. Das Schwefelcyan wird jetzt zerrieben, um das eingeschlossene Chlorkalium der Auflösung zugänglicher zu machen, welche durch wiederholtes Kochen mit Wasser erreicht wird. Die Waschwasser geben nach dem Erkalten einen Absatz von hellerer Farbe (Ueberschwefelblausäure?), der ebenfalls gesammelt und wie Schwefelcyan verwandt werden kann.

Bei der Calcination des sorgfältig ausgewaschenen und dann vollkommen getrockneten Schwefelcyans halte man die Temperatur anfangs nicht höher, als zur Austreibung des Schwefels erforderlich ist. Die Operation in offenen Gefäfsen vorzunehmen (in einer Porcellanschale) und den Schwefel verbrennen zu lassen, scheint mir gegen die Destillation in einer Retorte, wobei man zwar als Nebenproduct Schwefelkohlenstoff gewinnt, defshalb zweckmäfsig, weil der überdestillirende Schwefel leicht in das Mellon zurückfliefst und dasselbe zusammenballt. Der Procefs wird in einem Porcellantiegel mit aufgelegtem Deckel vollendet, doch ist eine übermäfsige Glühhitze auch hier zu vermeiden, damit nicht am Boden des Tiegels zusammengesinterte Klumpen entstehen.

Die Farbe des rohen Mellons sey ein helles Gelb mit wenig Grau: aus einem grauen oder rothbraunen Producte sind schlechte

Präparate zu erwarten. Dasselbe wird gerieben und vor dem Gebrauche stark erhitzt.

Drei bis fünf Theile reinstes Schwefelcyankalium werden in einer Retorte so lange im Flufs erhalten, bis jede Spur von Feuchtigkeit ausgetrieben ist. Dann trägt man in diefs feuerflüssige Salz nach und nach einen Theil Mellon ein; würde mehr davon genommen, wie es der Rechnung nach seyn müfste, so bliebe die Masse allzu steif und strengflüssig und ein starkes in die Höhe Schäumen wäre nicht zu verhindern. Die anfangs mäfsige Hitze wird gesteigert, wenn die erste stürmische Entwickelung von schwefelhaltigen Dämpfen und Gasen aufgehört hat und der Inhalt der Retorte eine homogene Masse bildet. Man schmilzt nun bei höherer Temperatur und möglichst vermiedenem Luftzutritt, und unterbricht die Operation erst zu einer Zeit, wo an den Stellen der Retorte, über welche man die geschmolzene Masse in dünnen Streifen fliefsen liefs, beim Erkalten feine Krystallnädelchen anschiefsen. Ein Maafs für die Temperatur giebt die beginnende Entwickelung von Cyan; sobald dieses Gas erscheint, deutet es eine Zersetzung von Mellon durch Ueberschreiten des Temperaturmaximums an. Es ist eine schwierige Aufgabe, die Hitze eines Kohlenfeuers gehörig zu reguliren; ich habe defshalb zuletzt nur die Spirituslampe und kleinere Retorten zu 15—20 Grm. Schwefelcyankalium benutzt.

Einige Male schwamm nach der Anwendung eines grauen, wie ich vermuthe, nicht gehörig ausgewaschenen Mellons in dem Flusse eine feste Substanz umher, und dann war immer auf eine sehr geringe Ausbeute zu rechnen. Dieser Körper widersteht einer Auflösung durch stärkere Hitze, welche zugleich das etwa vorhandene Mellonkalium noch vollends zerstört, und bleibt beim Behandeln mit Wasser als ein grauer Schlamm auf dem Filter. Das rothbraune (noch schwefelhaltige?) Mellon kann gute Ausbeute geben, aber immer ist das damit präparirte Mellonkalium sehr stark gefärbt.

Nachdem man den Retortenhals von den braunen Destillationsproducten möglichst gereinigt hat, wird die Masse mit heifsem Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure im Wasserbade concentrirt. Hierbei scheidet sich zuweilen ein schleimiger Körper aus, der später nicht mehr in Wasser löslich ist. Zur weiteren Entfärbung der dabei gewonnenen feinen Krystallnadeln von Mellonkalium ist Kochen der stark verdünnten Lösung mit Essigsäure und gereinigter Blutkohle am zweckmäfsigsten; die Essigsäure wird jedesmal in der filtrirten Lösung durch einige Tropfen Kalilauge neutralisirt.

Um die Anwendung von Weingeist, welcher die Entfärbung sehr erschwert, zu umgehen, müssen die Laugen behufs der Krystallisation hinreichend concentrirt werden. Erst beim letzten Male setzt man Weingeist zu und wäscht die erhaltene Krystallmasse zur Entfernung von essigsaurem Kali und Schwefelcyankalium vollständig mit Weingeist aus. Es sind vielfältig andere Reinigungsmittel versucht, so z. B. Zusatz von Kalilauge, Barytwasser, Kalkwasser, Salzsäure, in der Kälte und Wärme, doch ist man zuletzt bei Essigsäure und Kohle stehen geblieben. In allen Fällen, wo Weingeist vermieden wurde, erhielt ich nach 2—3maliger Wiederholung auch aus dem mifsfarbigsten Präparate ein schwach gelbliches Mellonkalium. Lästig ist bei diesem Verfahren nur die Aufarbeitung der ziemlich reichen Mutterlaugen, welche man in grofsen Quantitäten erhält.

Bekanntlich war es L. Gmelin, der die Entstehung von Mellonkalium beim fortgesetzten Schmelzen von Blutlaugensalz und Schwefel zuerst wahrnahm, während späterhin Liebig die Vorgänge bei dieser Darstellungsweise der Mellonverbindung ins Licht stellte. Diese Methode zeichnet sich gegen die vorige dadurch aus, dafs sie mit einer einzigen Operation beendet ist und ein bei weitem reineres Präparat liefert.

Wenn beim Zusammenschmelzen von einem Theile geröstetem Blutlaugensalz und einem halben *) Theile Schwefel in gelinder Hitze alles Cyankalium des Blutlaugensalzes in Schwefelcyankalium verwandelt ist, verstärkt man die Hitze und glühet, bis die Entwickelung von Schwefelkohlenstoff aufhört und die röthliche Cyanflamme aus den kleinen kraterförmigen Oeffnungen der verdickten Masse erscheint. Erhitzt man darüber hinaus zu stark und setzt dann die vorgeschriebene Menge kohlensaures Kali zu, so kann es geschehen, dafs man keine Spur von Mellonkalium, sondern statt dessen regenerirtes Blutlaugensalz beim Auslaugen erhält.

Der Zusatz von kohlensaurem Kali ($\frac{1}{10}$ des angewandten Blutlaugensalzes), nachdem die Schwefelkohlenstoffentwickelung aufgehört hat, wirkt, nach Liebig, nur zur Erhöhung der Ausbeute. Es ist mir bei Anwendung desselben kein Beispiel vorgekommen, wo sich diefs schlagend bestätigt hätte. Nimmt man in der Schmelzung Eisenmellanür oder Mellon, Schwefeleisen und Schwefelcyankalium an, so hört die Entwickelung von Schwefelkohlenstoff offenbar nicht eher auf, bis das Mellon aus dem Schwefelcyankalium die entsprechende Menge Kalium aufgenommen hat und das dadurch frei gewordene Schwefelcyan wieder in Mellon zerfallen ist:

$$3(Fe, C_6 N_4) + 4(K, C_2 NS_2) = 4(K, C_6 N_4) + C_2 S_4 + Fe_3 S_4.$$

Nach diesem Zeitpuncte kann das kohlensaure Kali für die Gewinnung von Mellonkalium nicht mehr vortheilhaft seyn. Vor

*) Der Rechnung nach kommen auf 1 Aeq. Blutlaugensalz (184) 6 Aeq. Schwefel (96), also etwas über die Hälfte. Beruht die Bildung des Mellons allein auf der späteren Zersetzung von Schwefelcyaneisen, $Fe Cy S_2$, so mufs mindestens die theoretische Gewichtsmenge von Schwefel angewandt und, weil das Cyankalium des Blutlaugensalzes den Schwefel zuerst an sich nimmt, auf das Verdampfen desselben Rücksicht genommen werden. Darnach wären 10 Theile Blutlaugensalz und 5½—6 Theile Schwefel am passendsten.

demselben könnte dasselbe zwar (durch Vermittelung des Schwefeleisens?) zur Bildung von Mellonkalium aus dem Eisenmellanür direct beitragen, dann ginge aber die Einwirkung von Mellon auf Schwefelcyankalium verloren. In beiden Fällen ist daher eine Vermehrung des Mellonkaliums durch den Zusatz von kohlensaurem Kali aus einem *chemischen* Processe nicht erklärlich; man sollte im Gegentheil dem Sauerstoff des Kali's eine schädliche Wirkung auf das Mellon zuschreiben. Die Beobachtung Liebig's kann nur darin begründet seyn, dafs die steif gewordene Mischung durch Potasche wieder in Flufs geräth und somit die Ausschliefsung des Eisenmellanürs erleichtert wird. Ich möchte, um dasselbe zu erreichen, einen Zusatz von Schwefelcyankalium vorschlagen, eines Körpers, der mit der gröfsten Leichtigkeit schmilzt, keinen Sauerstoff enthält und vollständig wieder gewonnen wird.

Das schwefelblausaure Kali, welches man bei dieser Darstellungsmethode nebenbei erhält, wird auf rohes Mellon verarbeitet.

Wenn viele wichtige Fragen, welche in dem Folgenden gestellt werden, nicht genügend beantwortet sind, so möge man als Entschuldigung gelten lassen, dafs es mir bis jetzt unerreichbar blieb, Mellonkalium in vollkommen ausreichender Quantität herbeizuschaffen. Die Production stand niemals in einem aus der Berechnung erwarteten Verhältnifs zu dem verbrauchten Blutlaugensalz; sieht man das Volumen an, so denkt man zwar im Besitze eines grofsen Schatzes zu seyn, beim Wägen schwindet jedoch die Masse auf wenige Grammen. Für fernere Versuche kann man der Methode aus rohem Mellon das Prognostikon stellen: sie werde vortheilhaft seyn, sobald die Ausbeute an rohem Mellon genügt; dem Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel gebe ich mein volles Vertrauen und glaube, dafs diese Methode nach wenigen Verbesserungen das-

selbe für Mellonkalium leisten kann, was die Liebig'sche Vorschrift für Schwefelcyankalium leistet.

II. *Die Zersetzungsproducte.* Die Zersetzungsproducte, welche hier beschrieben werden sollen, sind bei folgender Behandlung des Mellonkaliums erhalten.

Ein Theil Mellonkalium (3—4 Grm.) wurde in einer Silberschale mit etwa 10 Theilen Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Theilen Wasser zum Kochen gebracht. Um das Spritzen der Masse und das Anhaften am Rande zu verhüten, war ein passender Glastrichter, der zugleich ein langsameres Verkochen bewirkte, über die Schale gestülpt. War das Abdampfen so weit fortgeschritten, dafs sich ein Brei von der käsigen Beschaffenheit eines rasch erstarrten Mellonkaliums abschied, so setzte man von Neuem Wasser zu und kochte weiter. Dasselbe Verfahren, abwechselnd Abdampfen und Zusatz von Wasser, wurde so oft wiederholt, bis bei gehöriger Concentration dünne Nadeln die Oberfläche überzogen und die ganze Lauge nach dem Erkalten zu einem Brei dieser Krystallnadeln gestand. Es ist durchaus nicht nöthig, sich streng an das angegebene Verhältnifs der Materialien zu binden; nachdem man einer einzigen Operation mit Aufmerksamkeit gefolgt, entscheidet man leicht über die Zweckmäfsigkeit eines ferneren Zusatzes von Kalilauge oder einer geringeren Verdünnung durch Wasser. Eine starke *Ammoniakentwickelung* begleitet die Zersetzung des Mellonkaliums besonders gegen das Ende der Operation.

Die Krystalle werden auf einem mit Asbest verstopften Trichter gesammelt, einige Male mit Kalilauge und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen. Man löst sie in kochendem Wasser und setzt der filtrirten Flüssigkeit wenig Weingeist zu, zuweilen entsteht danach anfangs ein flockiger Niederschlag in geringer Menge, welchen man durch Filtration am besten durch einen mit heifsem Wasser umgebenen Trichter trennt. Beim Erkalten der Lösung erhält man Krystalle in schönen, farblosen, glas-

glänzenden, oft ¼ Zoll langen prismatischen Nadeln. War das Mellonkalium noch etwas gelblich gefärbt, so zeigt auch diefs Zersetzungsproduct einen gelblichen Schein, der indefs leicht durch Behandeln mit etwas Blutkohle entfernt wird.

A. *Cyamelursäure.* Jene Nadeln sind als die Kaliverbindung einer dreibasischen Säure zu betrachten, welche ich vorläufig *Cyamelursäure* nennen will. Das Salz reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzt im Schlunde; eine Anziehung von Kohlensäure aus der Luft durch die trockene Verbindung konnte nicht bemerkt werden. Es löst sich in 7,4 Theilen Wasser von 18° C. und in 1—2 Theilen kochenden Wassers, nicht in Weingeist. Seine Lösung fällt die Lösungen der Erden und Metalloxyde.

Die Niederschläge in *schwefelsaurer Magnesia* und *Chlorbarium* sind weifs und krystallinisch, der Magnesianiederschlag löst sich in Salmiak.

Die *Kupferverbindung* ist bläulich weifs, körnig krystallinisch und wird unter dem Mikroscop als Prisma mit pyramidaler Zuspitzung erkannt; sie ist in Ammoniak löslich.

Durch *vollkommen neutrales Eisenchlorid*, erhalten durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Filtration vom Niederschlage, wird ein gelber, voluminöser, amorpher Niederschlag erzeugt, ähnlich dem phosphorsauren Eisenoxyd.

Das weifse *Silbersalz* ist käsig und amorph, in verdünnter Salpetersäure nicht eben leicht löslich.

Uebergiefst man das Kalisalz oder diese Niederschläge mit starker Salpeter- oder Salzsäure, so wird die Cyamelursäure als ein weifses Pulver abgeschieden.

Die Zusammensetzung des dreibasisch cyamelursauren Kali's ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen.

1) 0,289 Grm., bei 120° getrocknet, wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure unter Zusatz von absolutem Alkohol

übergossen und anfangs durch eine auf den Deckel des Platintiegels gerichtete Löthrohrflamme vorsichtig erhitzt. Die Zersetzung wurde so ruhig eingeleitet, zuletzt aber über der Lampe mit doppeltem Luftzuge in starker Glühhitze vollendet. 0,224 Grm. KO, SO_3, welche ich erhielt, entsprechen 41,91 pC. Kali in der trockenen Substanz.

Bei diesem Verfahren verliert man die Substanz, und ohne grofse Vorsicht, besonders wenn gröfsere Mengen verwandt werden, auch das Resultat. Die übrigen Bestimmungen sind defshalb auf einem weniger genauen Wege durch Zersetzung mittelst Silber- und Barytlösung vorgenommen.

2) 1,148 Grm., bei 120° getrocknet, wurden mit Chlorbarium gefällt, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt und die Lauge mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure in einer Platinschale, zuletzt im Platintiegel, zur Trockne verdampft. 0,895 Grm. geglühtes schwefelsaures Kali entsprechen 42,16 pC. Kali.

3) 0,7385 Grm., mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben, nachdem das überschüssige Silber aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure vorsichtig entfernt und das Filtrat mit Salpetersäure mehrmals zur Trockne verdampft war, 0,667 Grm. geschmolzenen Salpeter = 42,08 pC. Kali.

4) 0,5404 Grm., bei 100° getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt, gaben 0,4285 Kohlensäure und 0,0128 Wasser.

5) 0,523 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4135 Kohlensäure und 0,0115 Wasser.

6) 0,3034 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach der Methode von Dumas 78 CC. feuchtes Stickgas bei 26″ 11,5‴ Barometerstand und 11° C.

Bei verschiedenen Verbrennungen mit Natronkalk wurden wenig übereinstimmende Resultate erhalten und immer ein weifses

Sublimat in der Röhre des Salzsäureapparates bemerkt. Zur Controle wählte ich defshalb die qualitative Stickstoffbestimmung aus dem Silbersalz. Dabei wurden in den vier letzten Röhren folgende Verhältnisse von Stickgas zu Kohlensäure beobachtet:

87 : 149 = 1 : 1,71
109 : 183 = 1 : 1,67
51 : 87 = 1 : 1,70
30 : 52 = 1 : 1,72,

im Durchschnitt 277 : 471 = 1 : 1,70 oder 7,06 : 12; d. h. auf 12 Aequivalente Kohlenstoff kommen 7 Aeq. Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	„	„	„	21,62	21,56	„	„
H	„	„	„	0,26	0,24	„	„
N	„	„	„	„	„	29,55	29,41
KO	41,91	42,16	42,08	„	„	„	„

Im Mittel dieser Zahlen stehen:

Kohlenstoff	21,59
Wasserstoff	0,25
Stickstoff	29,48
Kali	42,05
Sauerstoff	6,63
	100,00.

Als directes Ergebnifs der Analyse lassen sich daraus zwei Formeln ableiten: $3\,KO, C_{12}\,N_7\,HO_3$ und $3\,KO, C_{12}\,N_7\,O_3$

C_{12}	72	21,41	oder	C_{12}	72	21,47
N_7	98	29,14		N_7	98	29,23
H	1	0,29				
O_3	24	7,14		O_3	24	7,16
3 KO	141,3	42,02		3 KO	141,3	42,14
	336,3	100,00			335,3	100,00.

Wenn man die aus der ersten Formel berechneten Werthe mit den gefundenen vergleicht, so fällt es in die Augen, dafs, den gewöhnlichen Erfahrungen entgegen, bei der Verbrennung zu wenig Wasserstoff erhalten ist. Die geringe Menge desselben aufserdem könnte zur Rechtfertigung der Annahme dienen, dafs das getrocknete Salz gar keinen Wasserstoff enthielte und defshalb die zweite Formel die richtige sey. Dafs wir uns für das Unwahrscheinlichere entscheiden und die erste Formel annehmen, geschieht zunächst aus zwei Gründen. Einmal müfsten bei der Analyse mehrerer anderer Salze, vorzugsweise aber der Säure, bedeutende Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffs vorgefallen seyn, und dann spricht für einen Gehalt von Wasserstoff im trockenen Kalisalz sein Verhalten beim Erhitzen.

Stellt man das lufttrockene Salz neben Schwefelsäure, so nimmt es nicht mehr an Gewicht ab. Das Krystallwasser, welches darin eingeschlossen ist, entweicht schon bei 100° vollständig, obgleich das Austrocknen bei höherer Temperatur rascher erfolgt.

0,6079 Grm., neben Schwefelsäure getrocknet, verloren im Wasserbade 0,0845 Grm. = 13,86 pC.

0,4205 Grm. verloren, bei 120° getrocknet, 0,059 Grm. = 14,03 pC.

Dieser Gewichtsverlust entspricht, auf unsere Formel bezogen, 6 Aequivalenten, welche 13,83 pC. erfordern. In höherer Temperatur nimmt das Gewicht nicht mehr ab. In schwacher Glühhitze schmilzt das Salz leicht unter Gasentwickelung, wobei anfangs immer auf kurze Zeit *ammoniakalische* Dämpfe bemerkt werden, während später saure Dämpfe mit Cyangeruch erscheinen. Diese Ammoniakentwickelung aus dem getrockneten Salze kann nur bei einem Wasserstoffgehalt möglich seyn.

Der Rückstand schiefst beim Erkalten in Strahlen oder Spiefsen an; übergiefst man ihn mit Schwefelsäure, so braust

er stark auf und läfst in dem Gase den Geruch nach Cyansäure deutlich erkennen.

Barytsalz. Zu einer verdünnten, zum Kochen erhitzten Lösung des Kalisalzes wurde Chlorbarium im Ueberschufs gesetzt und die ganze Flüssigkeit nach der Präcipitation noch einmal erwärmt. Auf diese Weise dargestellt, besteht das Barytsalz aus mikroscopischen Nadeln, welche sehr locker über einander liegen und dadurch bei grofsem Volumen nur geringes Gewicht zeigen. Es ist im Wasser so schwer löslich, dafs Umkrystallisiren nicht am Platze war und man sich mit dem Auswaschen des Niederschlags begnügte.

Diefs Barytsalz enthält Krystallwasser, welches bei 100° zum gröfsten Theil entweicht; eine kleine Quantität desselben scheint erst bei höherer Temperatur fortzugehen.

1) 0,6363 Grm., bei 100° getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3925 Kohlensäure und 0,028 Wasser.

2) 0,466 Grm., bei 100° getrocknet, wurden mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, von der abgeschiedenen Säure filtrirt und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Man erhielt 0,3755 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4935 Grm., bei 120° vollkommen getrocknet, verloren bis 250° C. erhitzt 0,0085 Grm. Dann wurde die ganze Zersetzung, Ausscheidung der Säure mittelst Salpetersäure, Fällung des Baryts durch Schwefelsäure etc. von Anfang bis zu Ende (wie oben beim Kalisalz 1) im Platintiegel fortgeführt, so dafs die Säure, welche möglicher Weise noch einen kleinen Antheil Baryt zurückhalten konnte, zuletzt ebenfalls völlig zerstört war. Nach wiederholtem Abrauchen von Schwefelsäure über dem mit Salpetersäure angesäuerten Rückstande resultirte an schwefelsaurem Baryt 0,3995 Grm.

	I.	II.	III.	
	bei 100° getr.	bei 100°	a) bei 120°	b) bei 250°
C	16,82	„	„	„
H	0,49	„	„	„
BaO	„	52,66	53,19	54,12

Diese Zahlen lassen sich nicht anders deuten, als wenn man das bei 100—120° getrocknete Salz :

$$C_{12} N_7 HO_3, 3 BaO + HO,$$

das bei 250° getrocknete : $C_{12} N_7 HO_3 + 3 BaO$ schreibt.

Der ersten Formel entspricht :

C_{12}	72	16,59
N_7	98	22,59
H_2	2	0,46
3 BaO	229,9	52,98
	433,9	100,00,

und der zweiten ein Barytgehalt von 54,17 pC. Beim Austrocknen von 100—250° müfsten 2,07 pC. entweichen; nach III. beträgt der Gewichtsverlust von 120—250° nahe entsprechend 1,72 pC.

Silberverbindung. Auch diese enthält bei 100° getrocknet, wo sie eine weifse, kaum geschwärzte, leicht zerreibbare Masse bildet, eine gewisse Quantität Wasser, welche sie noch bei 130° zurückhält. Die Analysen beziehen sich, wenn es nicht ausdrücklich bemerkt ist, auf die im Wasserbade getrocknete Substanz.

1) 0,7955 Grm. gaben 0,3815 Kohlensäure und 0,037 Wasser.

2) 0,683 Grm. gaben 0,33 Kohlensäure und 0,0355 Wasser.

3) 0,2695 Grm., im Porcellantiegel verglüht, gaben 0,156 metallisches Silber.

4) 0,5175 Grm. gaben 0,2985 Silber.

5) 0,8865 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,5145 Silber.

Das Verglühen ging sehr leicht von Statten und das zurückbleibende weifse Silber löste sich leicht in Salpetersäure.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	13,07	13,17	„	„	„
H	0,51	0,57	„	„	„
Ag	„	„	57,88	57,67	58,03.

Die Formel : C_{12} N_7 HO_8, 3 AgO + 2 HO verlangt :

C_{12}	72	12,83
N_7	98	17,47
H_3	3	0,53
O_8	64	11,41
3 Ag	324	57,76
	561	100,00.

Cyamelursäure. Die Säure wird, wie schon erwähnt, aus sämmtlichen Salzen durch stärkere Mineralsäuren in Gestalt eines weifsen Pulvers abgeschieden. Sie löst sich sehr schwierig in kaltem Wasser, etwa 420 Theilen von 17° C., leichter in heifsem. Zur Reinigung derselben wurde die gewöhnlich aus dem Kalisalz durch Salzsäure abgeschiedene Substanz unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit einer hinreichenden Menge Wasser zum Kochen gebracht, wenn nöthig filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Man erhält sie nach diesem Verfahren auf dem Boden und am Rande des Gefäfses als weifse Krusten, aus welchen die einzelnen Krystalle hervorragen; ihre Form ist nicht nadelförmig und wird bei mäfsiger Vergröfserung in einen prismatischen und einen pyramidalen Theil unterschieden.

Die trockene Säure färbt stark ab beim Reiben mit dem Finger. Sie röthet Lackmus ziemlich stark und treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus. Es war daher leicht, die Salze vom *Natron* und *Ammoniak* darzustellen. Beide zeigen das nadelförmige Ansehen des Kalisalzes und sind in Wasser sehr leicht löslich. Läfst man eine Krystallisation des *Ammoniaksalzes* an der Luft stehen, so zerfallen die Nadeln, wahrscheinlich unter Ammoniakverlust und Bildung eines sauren Salzes.

Durch die Verbrennungsanalyse ist die Zusammensetzung der trocknen Säure ermittelt, wie folgt :

1) 0,25 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,0385 Wasser.

2) 0,2495 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

Die Formel : $C_{12}\ N_7\ HO_3 + 3\ HO$ verlangt :

			gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	72	32,44	32,00	32,08
N_7	98	44,14	„	„
H_4	4	1,80	1,71	2,00
O_6	48	21,62	„	„
	222	100,00.		

Die Säure enthält aufserdem Krystallwasser, welches bei 100—120° vollständig entweicht.

0,329 Grm., neben Schwefelsäure getrocknet, verloren bis 120° erhitzt 0,0575 Grm. = 17,47 pC.

5 Aequivalente verlangen 16,85 pC.

Die Zersetzung, welche die Säure durch Einwirkung von Reagentien erleidet, habe ich wegen Mangels an Material nicht genauer studiren können.

Kocht man sie mit Salpetersäure, so entsteht ein krystallisirtes Product, welches von derselben Beschaffenheit auch beim Kochen von Ammelid mit Salpetersäure erhalten wurde und ich bin defshalb geneigt es für Cyanursäure zu halten. Einmal schieden sich aus dem Silbersalz durch verdünnte, kochende Salpetersäure nadelförmige Krystalle ab.

Einer mäfsigen Glühhitze ausgesetzt, färbt sich die getrocknete Säure gelb; dabei werden Dämpfe von starkem Geruch nach Cyansäure ausgestofsen und die Glasröhre, in welcher man die Operation vornimmt, mit einem weifsen, in Wasser schwer löslichen Sublimat bedeckt. Das letztere löst sich durch

stärkere Glühhitze in Stücken von der Glasröhre ab und verdampft unter fortwährender Entwickelung von Cyansäure; in der Regel nimmt es vor dem Verdampfen eine schwach gelbliche Färbung an. Die saure Reaction auf Lackmus, so wie die starke Entwickelung von Cyansäure beim Erhitzen geben wohl dem Schlusse eine grofse Wahrscheinlichkeit, dafs das Sublimat zum gröfsten Theil aus Cyanursäure besteht, welche bei gelinder Wärme bekanntlich theils unverändert sublimirt, theils in Cyansäure zerfällt.

Wenn beim Glühen der Cyamelursäure der Cyansäuregeruch nicht mehr wahrnehmbar ist, so stellt der Rückstand in dem Röhrchen ein gelbes Pulver dar von dem Ansehen des Mellons, und auch darin mit ihm übereinstimmend, dafs es bei stärkerem Erhitzen Cyan entwickelt und endlich verschwindet.

Saures Kalisalz. Die interessanteste, aus dem dreibasisch cyamelursauren Kali gewonnene Verbindung ist ein saures Kalisalz, dessen Zusammensetzung und Zersetzung über die Constitution der Säure Aufschlufs zu geben scheinen.

Setzt man zu einer mäfsig concentrirten, am besten etwas erwärmten Lösung des alkalischen Kalisalzes Essigsäure, so scheiden sich dünne Blättchen aus, welche im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben glänzen. Die Krystallisation aus kochender Lösung und beim langsamen Erkalten liefert concentrische Krystalldrusen mit nadelförmigem Typus der einzelnen Krystalle; die Grundform ist aber auch hier ein oblonges, an den längeren Seiten zugespitztes Blättchen.

Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser ist etwas gröfser, als die der Säure; es reagirt sauer, und der Zusammensetzung nach sind zwei Aequivalente Kali des dreibasischen Salzes durch zwei Aequivalente Wasser vertreten.

1) 0,2715 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2710 Kohlensäure und 0,0297 Wasser.

2) 0,3605 Grm., bei 120° getrocknet, gaben nach der Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,103 Chlorkalium.

3) 0,318 Grm., bei 130° getrocknet, im Platintiegel mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,1055 schwefelsaures Kali.

Der Formel : $\left.\begin{matrix}2\ HO\\ KO\end{matrix}\right\} C_{12}\ N_7\ HO_3$ entspricht :

			I.	II.	III.
C_{12}	72	27,68	27,22	"	"
N_7	98	37,68	"	"	"
H_3	3	1,15	1,21	"	"
O_5	40	15,38	"	"	"
KO	47,1	18,11	"	18,05	17,94
	260,1	100,00.			

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 4 Aequivalente Krystallwasser, 12,16 pC.

1) 0,6955 Grm. verloren bei 120—130° 0,084 Grm. = 12,08 pC.

2) 1,0805 Grm. verloren bei 120° 0,132 Grm. = 12,22 pC.

Bei dem Glühen des trockenen Salzes treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Glühen der Säure. Nur kommt hier der gelbbraune Rückstand zum Flufs. Dieser ist in Wasser löslich, unlöslich in Weingeist. Die wässerige Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, scheidet eine schleimige Masse aus; filtrirt man von diesem Niederschlage, so zeigt das Filtrat alle Reactionen des *Mellonkaliums.* Es wird durch Weingeist niedergeschlagen, ferner durch Salzsäure gelatinös, durch Kali in Krystallen, welche unter dem Mikroscop ganz gleiche Beschaffenheit zeigen, wie der Niederschlag durch Kali in einer Mellonkaliumlösung.

Die bekannten blumenkohlartigen Drusen erhält man aus der wässerigen Lösung besonders deutlich, wenn zu dem gelben pulverförmigen Rückstande der Calcination, nachdem die Entwickelung von Cyansäure aufgehört hat, etwas geschmolzenes

Schwefelcyankalium gesetzt wird. Einige Bestimmungen, welche indefs mit kleinen Quantitäten angestellt werden mufsten, so dafs eine grofse Genauigkeit nicht zu erwarten stand, ergaben für das ohne Zusatz von Schwefelcyankalium dargestellte, einmal umkrystallisirte Product :

bei 180° getrocknet 33,1 pC. Kali,
ein anderes schwach geglüht 34,4 „ „
bei Zusatz von Schwefelcyankalium erhalten :
stark über der Spiritusflamme erhitzt 36,6 „ „

Aus der Formel des Mellonkaliums, K, C_6 N_4, berechnet sich 35,8 pC. Kali.

Wir kommen später noch einmal auf diefs Verhalten des sauren Salzes zurück.

Die beschriebenen Verbindungen der Cyamelursäure stelle ich hier zusammen :

Dreibasisches Kalisalz :
lufttrocken . . . . 3 KO, C_{12} N_7 HO_3 + 6 aq.
bei 100° getrocknet . . . 3 KO, C_{12} N_7 HO_3.

Einbasisches Kalisalz :
neben Schwefelsäure getrocknet $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}$ C_{12} N_7 HO_3 + 4 aq.
bei 120° getrocknet . . . $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}$ C_{12} N_7 HO_3.

Säure neben Schwefelsäure getrocknet . . . . 3 HO, C_{12} N_7 HO_3 + 5 aq.
bei 120° getrocknet . . . 3 HO, C_{12} N_7 HO_3.

Baryt bei 100° getrocknet . . 3 BaO, C_{12} N_7 HO_3 + HO.
bei 250° getrocknet . . . . 3 BaO, C_{12} N_7 HO_3.

Silbersalz bei 100° getrocknet . 3 AgO, C_{12} N_7 HO_3 + 2 HO.

B. *Ammelid.* Wenn die Mutterlauge, aus welcher sich das cyamelursaure Kali ausgeschieden hat, mit Essigsäure neutralisirt wird, so entsteht ein reichlicher Niederschlag. Dieser

Körper wurde mit kaltem, zuletzt mit heifsem Wasser möglichst vollständig ausgewaschen und zur ferneren Reinigung aus der kalischen oder ammoniakalischen Lösung noch einmal durch Essigsäure präcipitirt. Trocken bildet es eine weifse pulverförmige Masse, die aufser in Alkalien auch in concentrirter Salpetersäure löslich ist. Die Verbindung mit Salpetersäure ist krystallisirbar, wird aber schon durch Wasser zersetzt. Beim Glühen läfst der Körper anfangs ein gelbliches Pulver zurück und verschwindet endlich vollkommen.

Alle diese Eigenschaften deuteten auf *Ammelin* oder *Ammelid*; die Analyse wies ihn als letzteres aus. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden in 5 Röhren folgende Verhältnisse von Stickstoff zu Kohlensäure beobachtet :

73	:	99	=	1	:	1,31
120	:	163	=	1	:	1,36
137	:	184	=	1	:	1,34
118	:	165	=	1	:	1,39
60	:	79	=	1	:	1,31
508	:	690	=	1	:	1,35

oder in Aequivalenten ausgedrückt :

Stickstoff : Kohlenstoff = 3 : 4,05.

Ferner gaben 0,27 Grm., bei 100° getrocknet, 0,282 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

Ammelid		berechnet	gefunden
C_{12}	72	28,2	28,48
N_9	126	49,4	49,84
H_9	9	3,5	3,70
O_6	48	18,9	17,98
	255	100,00	100,00.

Der Niederschlag, welcher in der salpetersauren Verbindung durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebracht wird, enthält, bei 100° getrocknet, 37,4 pC. Silber, entsprechend der Formel :

$$2\,(AgO,\,NO_5) + C_{12}\,N_9\,H_9\,O_6.$$ (Knapp.)

III. *Constitution der Cyamelursäure.* Wie früher angegeben, kann man für die Cyamelursäure zwei Formeln aufstellen, welche beide den analytischen Resultaten entsprechen und nur durch ein Atom Wasserstoff unterschieden sind : 3 HO, C_{12} N_7 O_3 und 3 HO, C_{12} N_7 HO_3. Eine Entscheidung läfst sich in solchen zweifelhaften Fällen, wenn der fragliche Körper ein Zersetzungsproduct ist, dadurch treffen, dafs man den Zusammenhang zwischen den abgeleiteten Körpern und dem ursprünglichen in einer Gleichung auszudrücken versucht, und der Formel den Vorzug giebt, welche sich auf die unbefangenste Weise in diese Gleichung einreiht. Gelingt die Aufstellung einer Zersetzungsgleichung nicht, so wird man doch auf eine gewisse Klasse von Körpern hingewiesen, welche bei der Untersuchung bisher übersehen, jetzt aber mit leichterer Mühe aufzufinden sind. Voraussetzung hierbei ist immer, dafs die Zusammensetzung des zersetzten Körpers absolut feststeht, wenigstens in soweit die Verhältnisse seiner Elemente in Frage kommen.

Die neuesten Untersuchungen Liebig's haben zur Evidenz bewiesen, dafs das Mellonkalium nach der Formel : K, C_6 N_4 zusammengesetzt ist, und das darin enthaltene Radical : C_6 N_4 analog dem Cyan als Salzbilder betrachtet werden mufs. Wir haben vorläufig keinen Grund, wefshalb wir diese Analogie nicht um einen Schritt weiter gelten lassen und zunächst auf die Zersetzung durch Kalilauge beim Kochen anwenden sollten. Wird Cyankalium mit Aetzkali gekocht, so zerfällt es unter Wasseraufnahme in eine wasserhaltige Säure, Ameisensäure, und einen basischen Körper, Ammoniak :

$$K, C_2 N + 4 HO = KO, C_2 HO_3 + NH_3.$$

Suchen wir eine ähnliche Formel für das Mellon, so bietet sich die folgende an :

$$3\,C_6\,N_4,\,K + 11\,HO + KO = \left.\begin{array}{l} C_{12}\,N_7\,H\,O_6\;\;3\,K \\ C_2\;\;\;\;\;\;H\,O_4\;\;\;\;K \end{array}\right\}\text{Säure.}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_4\,N_3\,H_3\,O_2\;*) \\ \;\;\;\;\;N_2\,H_6 \end{array}\right\}\text{Basis.}$$

$$\overline{C_{18}\,N_{12}\,H_{11}\,O_{12}\;K_4.}$$

Aufser den drei oben nachgewiesenen Producten, Cyamelursäure, Ammelid und Ammoniak, erscheint in dieser Gleichung die Formel der Ameisensäure, welche bisher nicht als Zersetzungsproduct aufgeführt wurde. Um ihre Anwesenheit zu erforschen, leitete man durch die alkalische Lösung, aus der das cyamelursaure Kali krystallisirt war, einen Strom von Kohlensäure so lange, bis man versichert seyn konnte, dafs alles Aetzkali in kohlensaures Salz übergeführt sey. Die ganze Masse wurde darauf unter wiederholtem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak im Wasserbade zur Trockne abgedampft und nach möglichst vollständiger Austrocknung mit Weingeist behandelt, in welchem sich das ameisensaure Kali zum gröfsten Theil wenigstens hätte lösen müssen. Nachdem die weingeistige Flüssigkeit, um allen Alkohol zu entfernen, mehrmals mit Wasser eingetrocknet war, gab sie als Rückstand einen kleinen Theil einer schmierigen Salzmasse, welche noch viel kohlensaures Kali einschlofs. Die Quantität war zu geringe, um ein sicheres Resultat durch Darstellung eines Salzes liefern zu können; man beschränkte sich defshalb auf die Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd in der neutralisirten Lösung. Fand nun zwar in der That eine Reduction statt, so bin ich doch weit entfernt, diefs als vollgültigen Beweis für die Anwesenheit der Ameisensäure anzusehen, da es schwierig, ja unmöglich ist zu behaupten, alle organischen Materien, welche dasselbe bewirken könnten, seyen vollständig ausgeschlossen, wenn auch die Kalilauge aus geschmolzenem Kalihydrat darge-

*) ½ Aequivalent Ammelid.

stellt war. Die meisten Mutterlaugen waren zur Abscheidung des Ammelids mit Essigsäure neutralisirt und hier natürlich die Auffindung der Ameisensäure bei der grofsen Menge des essigsauren Kali's noch mehr erschwert. Eingetrocknet und mit Weingeist behandelt, gab das essigsaure Salz eine nicht zu beachtende Menge an Rückstand.

Sollten spätere Untersuchungen, welche auf die Ameisensäure von vorn herein ihr Augenmerk richten, den Beweis für ihre Anwesenheit liefern, so könnte man die Formel: $C_{12}N_7HO_3$, 3 KO als vollkommen begründet betrachten.

Die Zersetzung des sauren cyamelursauren Kali's ist es indefs vorzugsweise, aus der ich mir eine Vorstellung von der Zusammensetzung und Constitution unserer Säure abgeleitet habe, welche das fragliche Atom Wasserstoff als wesentlich ansieht.

Es wurde oben angeführt, dafs man beim gelinden Glühen des einbasischen Salzes einen Rückstand von Mellonkalium erhält. Nach unserer bisherigen Betrachtungsweise der Salze erscheint es räthselhaft, wie aus einem Sauerstoffsalze durch schwache Glühhitze ein Körper K. C_6 N_4 entstehen kann, der sowohl im Radical als in der Basis frei von O ist, also das Metall Kalium enthält. Man wird genöthigt, das Kalium als solches mit einem bestimmten Theile des Säureradicals in Verbindung zu bringen, oder, mit anderen Worten, Mellonkalium in dem cyamelursauren Kali anzunehmen. Demnach erscheint das dreibasische Salz als eine Verbindung von zweibasisch cyanursaurem Kali mit Mellonkalium:

$$3\,KO,\ C_{12}N_7\ HO_3 = \left\{ \begin{matrix} K, & C_6\ N_4 \\ 2\ KO \\ HO \end{matrix} \left\{ C_6\ N_3\ O_3 \right. \right\}.$$

Bei der Behandlung mit Essigsäure erhielte man daraus:

$$\left\{ \begin{matrix} K, & C_6\ N_4 \\ 3\ HO, & C_6\ N_3\ O_3 \end{matrix} \right\},$$

welches beim Erhitzen unter Entweichung von theils unveränderter, theils in Cyanursäure umgesetzter Cyansäure Mellonkalium zurückliefse. Beim Glühen des dreibasischen Salzes würde das Mellon vorzugsweise der Zersetzung unterworfen, weil das Umsetzungsproduct des cyanursauren Kali's als cyansaures Salz der Zersetzung widersteht; das Kalium des Mellonkaliums könnte auf Kosten des Wasserstoffs in dem basischen Wasser für das dritte Atom der Cyansäure in Anspruch genommen und so neben Cyan nur ein kleiner Theil Ammoniak bemerkbar werden, wie es wirklich der Fall :

$$3(C_{12} N_7 HO_3, 3 KO) = 3(C_6 N_3 O_3, 3 KO) + NH_3 + 3 C_6 N_3 + 2 N.$$

Sind die cyamelursauren Salze wirklich Doppelsalze von Mellonwasserstoff und Cyanursäure, so mufs die Verbindung eine sehr innige seyn. Ich habe genau auf die Formen der Niederschläge unter dem Mikroscop geachtet, aber niemals verschiedene Formen, welche auf zwei verschiedene Körper hindeuteten, wahrnehmen können. Nur bei der Säure möchte ich diefs nicht mit derselben Entschiedenheit behaupten. Auffallend mufs es dann ferner erscheinen, dafs die Essigsäure den ganzen Kaligehalt der Cyanursäure fortnimmt, und die stärkeren Säuren auch dem Mellonkalium die Basis vollständig entziehen, da diefs bekanntlich bei den einfachen Salzen nicht geschieht. Auch gelang es nicht, durch eine ähnliche Behandlung, bei welcher das dreibasisch cyanursaure Silberoxyd gewonnen wird, ein basisches Salz der Cyamelursäure :

$$\left.\begin{matrix} Ag & C_6 N_4 \\ 3 AgO, & C_6 N_3 O_3 \end{matrix}\right\},$$

oder, nach Wöhler's Formel, der Cyanursäure (diese Annalen LXII, S. 241) :

$$\left.\begin{matrix} Ag, & C_6 N_4 \\ 3 AgO, & C_6 N_3 HO_4 \end{matrix}\right\}$$

darzustellen.

Einer früheren Bemerkung (S. 250) zufolge liegt es nahe, von dem Verhalten des sauren cyamelursauren Kali's aus einen

Blick auf die Constitution der Sauerstoffsalze zu werfen. Von den beiden sich gegenüberstehenden Ansichten hält die am meisten populäre das Hydratwasser in der Säure durch ein Metalloxyd in den Salzen vertreten, die andere den Wasserstoff im Säurehydrat durch ein Metall, nach Analogie der Wasserstoffsäuren. Offenbar dürfte die Zersetzung des einbasischen Kalisalzes, wenn der Beweis geführt werden kann, dafs die von uns genommene Betrachtungsweise unrichtig, dafs das Mellonkalium nicht als solches in den cyamelursauren Salzen vorkommt, aber doch durch schwaches Glühen *) aus dem sauren Salze erhalten wird, zu Gunsten der zweiten Davy-Liebig'schen Ansicht angesprochen werden.

Gerade in dieser Beziehung erhielte die Formel der Cyamelursäure : 3 HO, C_{12} N_7 O_3, die sich nicht auf gleiche Weise in Mellonkalium und zweibasisch cyanursaures Kali zerfällen läfst, eine grofse Bedeutung, und ich versäume es defshalb nicht, alle Beziehungen, welche dieselbe empfehlen können, anzuführen.

Nach Liebig **) besteht zwischen der Cyanursäure, dem Melamin und den daraus abgeleiteten Körpern folgende Relation :

$^vCy_6$ $^vM_6$ $^vH_6$ Melamin
$^vCy_6$ $^vM_4$ $^vO_2$ $^vH_6$ Ammelin
$^vCy_6$ $^vM_3$ $^vO_3$ $^vH_6$ Ammelid
$^vCy_6$ $^vO_3$ $^vO_3$ $^vH_6$ Cyanursäure,

wobei die Zeichen Volumenatome und ^vM eine Verbindung von ^vN ^vH ebenfalls in Volumenatomen nach Otto's Bezeichnung bedeutet. Von den beiden Zwischengliedern Cy_6 M_2 O_4 H_6 und Cy_6 MO_5 H_6 wurde das erstere späterhin in der Mellanuren-

*) Die Ausgangspuncte der Discussionen Davy's über die Constitionen der Säuren und Salze waren die chlorsauren und jodsauren Verbindungen aus dem gleichen Grunde. (Geschichte der Chemie von H. Kopp III, 19.)

**) Diese Annalen Bd. XXVI und LVIII, S. 254.

säure, dem Producte einer raschen Destillation des Harnstoffs, von Wöhler und Liebig entdeckt. Die Cyamelursäure, nach Hinzufügung einer gewissen Quantität Wasser, wäre das zweite dieser Zwischenglieder :

$$^{v}Cy_6 \ ^{v}M \ ^{v}O_5 \ ^{v}H_6 - {}^{v}H_4 \ ^{v}O_2 = {}^{v}C_6 \ ^{v}N_7 \ ^{v}H_3 \ ^{v}O_3$$

$$= C_{12} \ N_7 \ H_3 \ O_6 \text{ in Aequivalenten.}$$

Sie steht demnach der Cyanursäure am nächsten und entsteht mit einem andern Körper derselben Reihe, dem Ammelid, bei demselben Zersetzungsprocesse.

In einer Anmerkung *) zu Völckel's Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure macht uns Liebig mit einer Zersetzung des rohen Mellons bekannt, welches durch Glühen von Schwefelcyan erhalten war.

„Ich habe zuletzt gefunden, dafs dieses Mellon an kalte Kalilauge eine grofse Menge Mellonwasserstoffsäure abgiebt : löst man dieses rohe Mellon durch anhaltendes Kochen in starker Kalilaúge auf, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält ein leicht lösliches Kalisalz in schönen alkalisch reagirenden Krystallen, die, in concentrirter Lösung mit Essigsäure oder schwacher Salpetersäure versetzt, in ein schwer lösliches, schuppig krystallisirendes saures Salz übergingen.“

Die Analysen des Silbersalzes, welche angeführt werden, lieferten für 100 Theile trocknes Salz 58,4—58,8—58,3—58,5 metallisches Silber und 48,83—48,88—49,06 Kohlensäure, so wie 3,7—4,1—4,0 Wasser. Aus den letzteren Zahlen berechnen sich im Mittel nach den jetzigen Aequivalenten ;

13,3 pC. Kohlenstoff
0,44 „ Wasserstoff **).

*) Diese Annalen Bd. XLIII, S. 98.

**) An der citirten Stelle sind für den Wasserstoff wahrscheinlich durch einen Druckfehler 0,15—0,16 pC. angegeben.

Die Zusammensetzung der Säure ist bei verschiedenen Krystallisationen aus erwärmter, verdünnter *Salpetersäure* gefunden:

	erste Krystallisation	zweite	dritte
C	32,3	32,3	30,7 (?)
H	1,57	1,86	2,00.

Die Säure krystallisirt *als glänzende Nadeln*.

Bis auf das Ansehen und die dritte Krystallisation der *Säure* stimmen Beschreibung und Zahlenresultate mit unsern Angaben über die Cyamelursäure überein. Ueber den Gehalt an Stickstoff bemerkt Liebig, dafs es ihm nicht gelungen sey, übereinstimmende Resultate in der Bestimmung des Stickstoffs zu bekommen, doch ist nach dem qualitativen Verfahren das Verhältnifs von $C_8 : N_5$ angenommen. Die Verhältnisse $C_{12} : N_7$ und $C_8 : N_5$ sind so nahe verwandt, dafs man $C_{12} : N_7$ gelten lassen wird, sobald eine Kalibestimmung in dem sauren Salze das Verhältnifs von 12 Aequivalenten Kohlenstoff auf 1 Aequivalent Kali bewahrheitet.

Um mir darüber Gewifsheit zu verschaffen, stellte ich eine Quantität des alkalischen Salzes aus rohem Mellon dar. Die Auflösung in kochender Kalilauge geht unter Ammoniakentwickelung leicht von Statten, man erhält ein gelb gefärbtes Präparat, welches durch Behandeln mit Blutkohle leicht zu entfärben ist.

1,021 Grm. desselben, neben Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 120° 0,1445 Grm. = 14,15 pC. Wasser.

Das saure Salz, welches durch Essigsäure in der oben beim Producte aus Mellonkalium beschriebenen Form abgeschieden wurde, verlor nach dem Austrocknen neben Schwefelsäure bei 120° 12,2 pC. (0,385 Grm. gaben 0,047 Gewichtsverlust). Bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure in der Glühhitze gaben 0,327 Grm. trockene Substanz 0,1065 schwefelsaures Kali, entsprechend 17,61 pC. Kali.

Diese Zahlen sind nicht unterschieden von den oben mitgetheilten und eine Identität in der *Zusammensetzung* kaum

zweifelhaft. Die durch *Salzsäure* abgeschiedene Säure zeigte nach meinen Beobachtungen nicht die Abweichung von der Cyamelursäure aus Mellonkalium, dafs sie als *nadelförmig* im Gegensatz zu körnig beschrieben werden könnte, vielmehr sah ich ganz die nämlichen Formen.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Salzes aus dem Mellon $C_6\,N_4$ erscheint sehr einfach nach der wasserstofffreien Formel:

$$2\,(C_6\,N_4) + 3\,KO,\,HO = C_{12}\,N_7\,O_3,\,3\,KO + NH_3.$$

Sollte der Procefs wirklich nur diese beiden Producte liefern, so könnte indefs aus dem Gehalt von Mellonwasserstoff auch die folgende Relation abgeleitet werden:

$$\left.\begin{matrix} C_6\,N_4\,H \\ C_6\,N_4 \end{matrix}\right\} + (3\,KO,\,HO) = \left\{\begin{matrix} C_6\,N_4 \\ C_6\,N_3\,O_3 \end{matrix}\right\} 2 \left\{\begin{matrix} K \\ KO \\ HO \end{matrix}\right\} + NH_3,$$

welche unserer ersten Annahme entspricht.

Schliefslich mache ich noch auf eine unvollständige Beziehung der Formel: $C_{12}\,N_7\,O_3,\,3\,KO$ zu Mellonkalium aufmerksam. Betrachtet man Ammelid und Ammoniak als weitere Zersetzungsproducte von Ammelin, $C_6\,N_5\,H_5\,O_2$, so ist:

$$\begin{array}{l} C_{12}\,N_7\,O_3 \quad + 3\,KO \\ C_6\,\,N_5\,O_2\,H_5 \\ \hline 3\,(K,\,C_6\,N_4) \quad + 5\,HO + 3\,O. \end{array}$$

Diese Zersetzungsweise ist insofern geprüft, dafs man eine etwa stattfindende Entwickelung von Wasserstoff beachtet, aber nicht bestätigt gefunden hat. Wäre nicht die Darstellungsweise des Mellonkaliums der vollständigste Beweis dagegen, so könnte man versucht seyn, im Mellonkalium noch ein Atom O anzunehmen.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig im Giefsener Laboratorium begonnen und später zu Hause fortgesetzt.

Ueber Kadmium-Zinnamalgam;

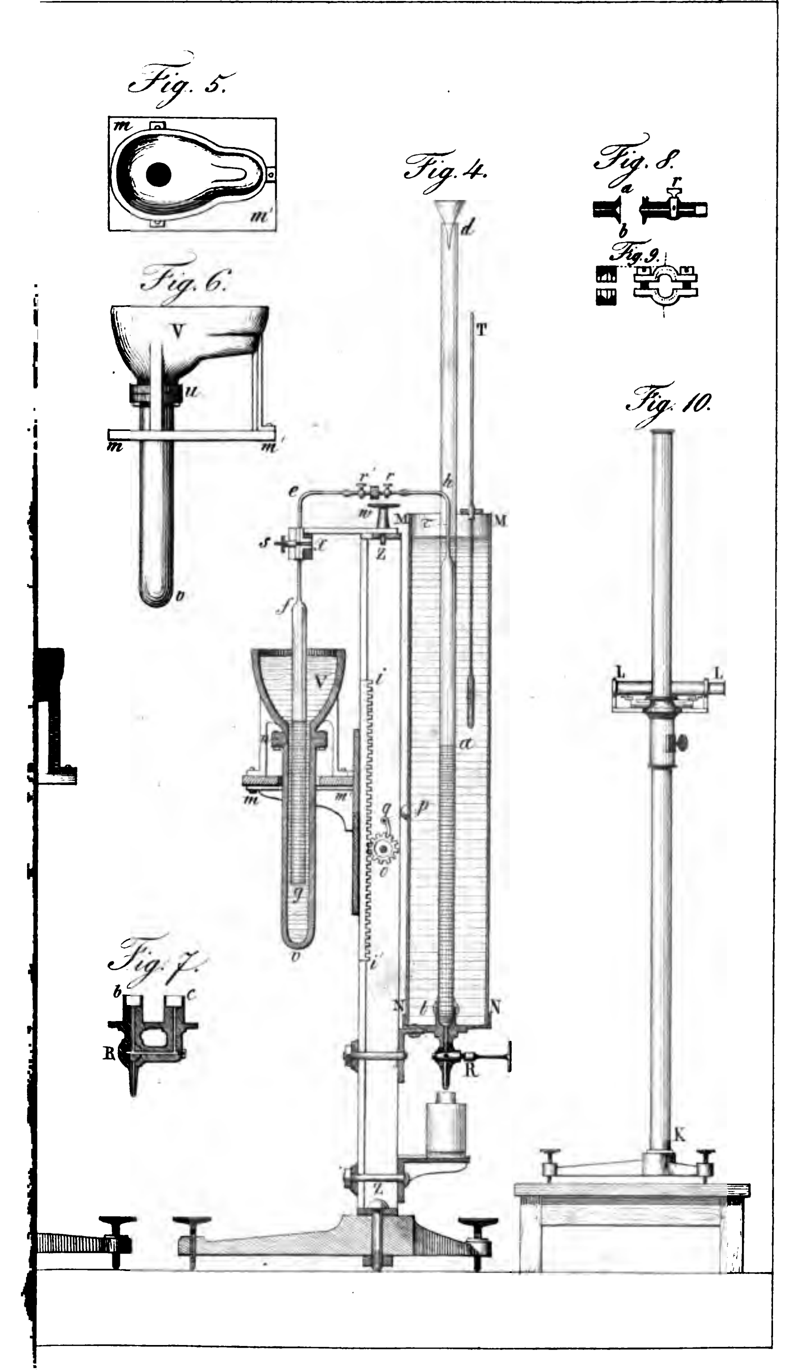
von Prof. *Varrentrapp*.

(Aus einem Briefe an J. L.)

Pettenkofer's Beschreibung der Bereitung des Kupferamalgams und die spätere Verbesserung in den Annalen (Bd. LXX, S. 348) haben viele Leute interessirt; leider hat der Uebelstand, dafs das Kupferamalgam im Munde schwarz wird, seine Anwendung bei den Zahnärzten sehr beschränkt. Es wird jetzt ein weifsbleibendes Amalgam mit ganz ähnlichen Eigenschaften, das Loth zu 3 Thaler verkauft. Es besteht aus 2 Thln. Zinn mit 1 Thl. Kadmium, die man nach dem Zusammenschmelzen raspelt, in einem Ueberschufs von Quecksilber löst, den Ueberschufs durch Leder abprefst und so eine krümliche Masse erhält, die bei einigem Kneten in der Hand weicher wie Butter wird, sich rollen und drücken läfst, ohne zu bröckeln, aber diefs schon nach 10 Minuten wieder thut; nach 24 Stunden kann man mit einem Schwefelholz keinen Eindruck mehr darauf machen, wenn man nicht zuviel Quecksilber darin gelassen hat. Die Masse schliefst Glasröhren, die man damit verstopft, luftdicht. Sie wird mehr Anwendung als das Kupferamalgam finden.

Ausgegeben den 23. Februar 1850.

…uiset.


Fig. 5.
m
m'
Fig. 6.
V
u
m
m'
o
Fig. 4.
d
T
h
e
r' r
w
M
c
M
s
x
Z
f
V
i
a
n
m
m'
p
q
o
g
o
i'
N
b
N
R
Z
Fig. 7.
b
c
R
Fig. 8.
a
r
b
Fig. 9.
Fig. 10.
L
L
K

// ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIII. Bandes drittes Heft.

Chemische Untersuchungen über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen;

von *V. Regnault* und *J. Reiset*.

(Fortsetzung von Seite 179 des Februarheftes).

Vorversuche. Die Anordnung unseres Apparates, so wie wir sie (S. 104 ff.) beschrieben haben, schien uns zur Entscheidung der Frage sehr geeignet, ob bei der Perspiration der Thiere Stickstoff ausgeathmet oder absorbirt werde. Wenn der Stickstoff unverändert blieb oder durch den Aufenthalt des Thieres nur geringe Aenderung erlitt, so erlaubte ferner der Apparat die verschiedenen Verhältnisse bei der Respiration in normaler Luft genau zu bestimmen. Wäre die Entwickelung oder Aufnahme von Stickstoff dagegen beträchtlich, so müfste der Apparat bedeutend verändert werden. Bevor wir daher unseren Apparat construiren liefsen, der einen ziemlich grofsen Kostenaufwand erforderte, haben wir einige vorläufige Versuche für nöthig gehalten, die nur die Constatirung der Aufnahme oder der Entwickelung von Stickstoff bezweckten.

Wir stellten zuerst Versuche mit kleinen Thieren an, so mit Mäusen, Meerschweinchen und kleinen Vögeln. Diese Thiere waren in einem Käfig eingeschlossen, den man in dem Inneren einer tubulirten Glocke von 15—20 Liter Rauminhalt aufhing;

die untere Oeffnung derselben war auf eine Schliefsscheibe gekittet und die obere trug eine metallene Fassung, welche das Innere der Glocke mit der Sauerstoffpipette und einem kleinen Quecksilbermanometer in Verbindung zu bringen erlaubte. Auf dem Boden der Glocke befand sich eine weite Schale mit concentrirter Kalilauge, welche zur Absorption der Kohlensäure bestimmt war.

Bei diesen Versuchen zeigte sich ein eigenthümlicher Umstand. Die Thiere schienen nach Verlauf von 24 Stunden sehr leidend zu seyn und sie erstickten ganz, wenn der Versuch länger dauerte. Wir schlossen zuerst daraus, dafs eine bedeutende Entwickelung von Stickstoff stattfände; bei der Analyse des Gases fanden wir indessen, dafs es betrachtliche Mengen von Wasserstoff enthielt. Wir erkannten bald, dafs die Entwickelung von Wasserstoff durch die Einwirkung der Kalilauge auf das verzinkte Eisenblech der Schale entbunden wurde und nicht von der Respiration herrührte. Die Analyse des Gases zeigte ferner, dafs der Stickstoff nur sehr geringe Veränderungen erlitten hatte.

Als unser grofser Apparat mit Ausnahme der zur Bewegung der Kalipipetten bestimmten Maschine construirt war, stellten wir neue Versuche zur definitiven Entscheidung der Frage von der Entwickelung oder Absorption des Stickstoffs an.

Der Apparat wurde genau so wie auf Tafel I vorgerichtet; die Absorption der Kohlensäure geschah indessen, statt mittelst der Pipetten C, C′, durch Kali, welches in einem aus Eisendraht geflochtenen Cylinder mit drei concentrischen Hüllen enthalten war und welchen man in der Glocke anbrachte, bevor die Fassung DD′ eingekittet wurde. Der zwischen den beiden äufseren Hüllen enthaltene Raum war mit kaligetränkten Bimssteinstücken und mit Kalihydrat in Stücken angefüllt. Die innere Wand verhinderte das Thier die alkalische Lösung zu berühren.

Diese Anordnung war sehr fehlerhaft, weil die bei der Respiration entbundene Kohlensäure zu Anfang des Versuchs schnell absorbirt wurde, während diefs gegen Ende weit langsamer geschah, so dafs das Thier sich in einer immer mehr verdorbenen Luft befand.

Diese Versuche können demnach nicht als auf die normale Respiration sich beziehend betrachtet werden. Wir haben es indessen für passend gehalten, sie hier anzuführen, weil sie die vorläufige Frage, welche wir uns gestellt hatten, für uns entschieden. Sie bieten ferner einige interessante Eigenthümlichkeiten.

Vers.-Nummer.	Sauerstoffverbrauch.	Gewicht des Thiers.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.					Auf 1 Gew.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entwickelter Stickstoff.	Versuchsdauer.	Temperatur C.
	Grammen	Grammen	Kohlens.	Wasserst.	Sumpfgas	Sauerstoff	Stickstoff		Stunden	
1	147,13	1725	3,68	1,66	0,62	11,08	82,96	0,0125	64,5	16°
2	154	1493	7,32	0,13	Spur	11,86	80,69	0,0084	48	16°
3	154,15	1172	7,06	0,06	—	12,00	80,88	0,0045	76	14-15°
4	123,47	3183	4,90	1,80	0,36	11,25	81,69	0,0107	49	17°
5	144,86	—	1,22	1,26	—	15,09	82,43	0,0131	46,25	18°
6	123,61	3746	9,35	0,12	—	9,56	80,97	0,0084	58	12-13°
7	121,45	6213	9,79	3,01	Spur	4,44	82,76	0,0127	13,25	14-16°
8	121,84	1750	9,00	—	0,20	11,30	79,50	0,0021	46	0°
9	143,43	1663,5	10,15	Spur	—	10,63	79,22	0,0008	70	0°
10	96,95	3742	14,72	—	—	6,44	78,84	— 0,0008*)	25	0°
11	92,97	3949	10,04	0,15	Spur	9,76	80,05	0,0059	21	0°
12	98,21	6400	12,82	0,53	Spur	5,16	81,49	0,0133	12,17	0°

Bemerkungen. *Versuch 1.* Huhn von 5 Jahren; erhält Korn und Wasser in die Gloke mit, welches es fast ganz verzehrt. Nach mehrstündigem Aufenthalt in der Glocke legt es ein Ei, zerbricht es nach einigen Augenblicken und verzehrt es ganz (nebst der Eierschale). *V. 2.* Enterich, 2 Jahre alt, sehr scheu; er rührt Futter und Wasser in der Glocke nicht an. *V. 3.* Drei Tauben; man giebt Körner und Wasser in die Glocke. *V. 4.* Kaninchen; frifst die Möhren, welche man in die Glocke gebracht hatte. *V. 5.* Kater; sehr scheu, frifst das Fleisch, das man ihm mitgegeben, nicht. In den Versuchen 1—5 schienen selbst zu Ende die Thiere nicht leidend. *V. 6.* Kaninchen, männlichen Geschlechts, Futter: Möhren;

*) Geringe Stickstoffabsorption.

während der letzten Stunde des Versuchs scheint das Thier beklemmt. *V. 7.* Hund, männlichen Geschlechts, 3 Jahre alt; man giebt ihm vorher gekochtes Fleisch und Brod nach Belieben zu fressen; der Hund trinkt mehrmals von dem Wasser, das man in die Glocke gegeben. Nach Verlauf von 10 Stunden fängt er an schwer zu athmen und bemüht sich sehr aus dem Apparate heraus zu kommen; als man ihn herauszog war er fast im Todeskampf. Er wurde schnell wiederhergestellt, als er an die Luft kam und war eine halbe Stunde später so munter wie vorher. Da die Glocke zu Ende des Versuchs nur 4,5 pC. Sauerstoff enthielt, so erklärt sich der dem Ersticken nahe Zustand leicht. *V. 8.* Huhn, 5 Jahre alt, (das nämliche wie in V. 1); verzehrt das mitgegebene Futter und Wasser zum Theil; gegen Ende des Versuchs scheint das Thier beengt und öffnet den Schnabel, um reichlicher zu athmen. Vergleicht man V. 1 und 8, welche mit demselben Thier angestellt wurden, so sieht man, dafs in dem ersten das Huhn stündlich 2,28 Grm. Sauerstoff, in dem zweiten 2,65 Grm. stündlich verzehrt hat. Es ist diefs eine Bestätigung der schon von mehreren Beobachtern angegebenen Thatsache, dafs die Respiration um so kräftiger wird, je niedriger die Temperatur der Umgebung ist. *V. 9.* Enterich, wird reichlich vorher gefüttert und ohne Futter und Wasser, welches er doch nicht anrühren würde, in die Glocke gebracht. Nur in den letzten Stunden scheint das Thier Unbequemlichkeit zu empfinden, ohne jedoch eine nachtheilige Wirkung zu verspüren. *V. 10.* Kaninchen, Männchen; frifst die mitgegebenen Möhren fast ganz auf; von der zwanzigsten Stunde an keucht das Thier; zu Ende ist die Respiration sehr schwierig. Es findet bei diesem Versuche eine sehr geringe Absorption von Stickstoff statt. *V. 11.* Kaninchen, Weibchen; frifst zwei grofse Möhren, die ihm mitgegeben wurden, auf. Das Thier scheint selbst zuletzt nicht zu leiden. *V. 12.* Hund, Männchen, 3½ Jahre alt (derselbe wie in V. 7). Er bekommt kein Futter mit, aber vor dem Versuch füttert man ihn reichlich mit Fleisch und Brod. Zwei Stunden vor Beendigung des Versuchs scheint er leidend zu seyn; zu Ende ist er sehr beengt, aber sein Uebelbefinden verschwindet schnell an freier Luft. Vergleicht man das Resultat dieses Versuchs mit dem von V. 7, in welchem die Temperatur der Umgebung 15° betrug, so sieht man, dafs in letzterem Falle das Thier in der Stunde 9,16 Grm. Sauerstoff verbrauchte, während in Versuch 12, in welchem der umgebende Cylinder schmelzendes Eis enthielt, nur 8,06 Grm. verzehrt wurden. In dem kälteren Raum war demnach die Respiration weniger kräftig. Man kann indessen daraus Nichts schliefsen, weil die Respirationsthätigkeit bei demselben Individuum bedeutend schwankt, besonders je nach der Bewegung, welche es sich macht. Wir haben nun bemerkt, dafs in dem ersteren Versuch das Thier sich weit mehr bewegte, als in dem späteren.

Die sieben ersten Versuche wurden unter Bedingungen angestellt, welche weit entfernt von den normalen waren, indem

die Kohlensäure sich immer mehr in der Glocke anhäufte und zuletzt der Sauerstoff nur in sehr kleiner Menge vorhanden war. Es rührte diefs daher, weil das Kalihydrat anfangs wohl die Kohlensäure leicht aufnahm; später aber, als die Stücke von Kalihydrat und der kalihaltige Bimsstein mit einer Schichte von kohlensaurem Kali umgeben waren, fand die Absorption nur sehr langsam statt. Man kann aber annehmen, dafs dieser Uebelstand erst gegen Ende des Versuchs eintrat, denn nur zu dieser Zeit schienen die Thiere beengt. Diese ersten Versuche zeigen jedenfalls, dafs eine geringe Stickstoffentwickelung bei der Perspiration stattfindet, dafs aber die Menge dieses Gases so klein ist, dafs bei wirksamer Absorption der Kohlensäure man annehmen kann, die Respiration finde in einer von der normalen Luft wenig verschiedenen Atmosphäre statt, besonders wenn man Sorge trägt in der Glocke einen Ueberschufs an Druck zu erhalten.

Wir haben in der geschichtlichen Einleitung bemerkt, dafs Edwards gefunden habe, die Vögel, welche im Frühjahr und Sommer Stickstoff entwickeln, absorbirten im Gegentheil während des Winters eine beträchtliche Menge davon. Wir wollten diese merkwürdige Thatsache constatiren und haben defshalb während der Monate Januar und Februar 1845 die Versuche 8—12 ausgeführt.

Der Apparat war hierbei derselbe wie früher, aber die Thiere verweilten in einem sehr kalten Raum, indem wir den umgebenden Cylinder mit Stücken von schmelzendem Eis erfüllten und häufig mittelst eines Hebers das durch das Schmelzen des Eises erzeugte Wasser entleerten.

Diese Versuche bestätigen die von Edwards behauptete Thatsache nicht. Das Huhn und die Ente haben im Gegentheil Stickstoff entwickelt, obwohl die Temperatur der Umgebung die des schmelzenden Eises war, ein Umstand, den wir, im Falle die Beobachtung Edwards richtig war, als der Absorption von

Stickstoff günstig betrachteten. Wir müssen übrigens bemerken, dafs in den beiden mit Vögeln angestellten Versuchen die Stickstoffentbindung weit geringer war, als diejenige, welche wir an denselben Thieren zu einer anderen Jahreszeit beobachteten und als die Temperatur der Glocke 14—16° betrug.

In dem mit einem Kaninchen angestellten Versuch 10 haben wir eine geringe Absorption von Stickstoff beobachtet; dieselbe ist aber so unbedeutend, dafs es schwer ist von ihr Rechenschaft zu geben.

Wir haben ferner einige vorläufige Versuche über die Respiration der Thiere in einer sauerstoffreicheren Luft als die Atmosphäre angestellt, um zu sehen, ob die Zusammensetzung der Luft einen ansehnlichen Einflufs auf die Entwickelung oder Absorption von Stickstoff ausübte.

Der Apparat wurde wie in den vorhergehenden Versuchen vorgerichtet. Das Thier wurde in die Glocke gebracht und die Schliefsplatte *ef* an der unteren Oeffnung *ab* (Fig. 2) befestigt, ohne dafs jedoch die Bolzen angezogen wurden. Man brachte in die Glocke Sauerstoff durch die Tubulatur *v' r*, mittelst dessen ein Theil der Luft durch den zwischen der Oeffnung *ab* und der Schliefsplatte enthaltenen Raum entwich. Nachdem in dieser Weise etwa 50—80 Liter Sauerstoff eingetreten waren, zog man die Bolzen an, um die Glocke hermetisch zu verschliefsen, und fuhr fort Sauerstoff einzulassen, bis das Manometer einen Ueberschufs an Spannung von 3—4 Centimeter anzeigte. Man schlofs nun den Hahn *r*, brachte die Röhre *v' r* mit der Flasche *M* in Verbindung, sowie mit einer der Sauerstoffpipetten *A* und wartete den Zeitpunct ab, in welchem durch die Respiration des Thieres das innere Gas sich mit der Atmosphäre in's Gleichgewicht gesetzt hatte. Man nahm nun mittelst des Manometers *a' b' c' d'* eine Portion Gas; die Analyse desselben gab die Zusammensetzung der eingeathmeten Luft zu Anfang des Ver-

suchs. Hierauf wurde der Hahn *r* geöffnet und der Versuch wie gewöhnlich fortgesetzt.

Wir haben niemals bemerkt, dafs die Thiere in einer an Sauerstoff sehr reichen Atmosphäre das geringste Unbehagen zeigten; ihre Respiration schien auch zu Ende des Versuchs nicht beklemmt. In der That enthielt die Glocke auch bei Beendigung des Versuchs mehr Sauerstoff als die atmosphärische Luft und die grofse Menge der vorhandenen Kohlensäure schien keine nachtheiligen Wirkungen zu äufsern. Die aus dem Apparate gebrachten Thiere fuhren fort sich wohl zu befinden und unter den gewöhnlichen Bedingungen zu leben.

Vers.-Nummer.	Sauerstoff-verbrauch.	Zusammensetzung der Luft zu Anfang		Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.				Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Versuchsdauer.
	Grammen	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff		Stunden
13	210,18	65,83	34,17	7,21	Spur	58,08	34,71	0,0013	90
14	183,47	54,89	45,11	23,02	Spur	31,16	45,82	0,0021	76,5
15	174,6	58,35	41,65	17,22	0,35	40,00	42,43	0,0049	22

Bemerkungen. *Versuch 13.* Huhn von 2187 Grm. Gewicht (dasselbe wie in V. 1 und 8); wird vor dem Versuch reichlich gefüttert und mit Gerste und Wasser in der Glocke versehen, die es grofsentheils verzehrt. Legt nach einander zwei Eier, die es ganz auffrifst. Das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs beträgt 2,33 Grm.; dasselbe Thier verbrauchte 2,28 Grm. in V. 1. Der Sauerstoffverbrauch war daher in einer an Sauerstoff weit reicheren Atmosphäre nicht merklich gröfser. *V. 14.* Kaninchen, 2125 Grm. schwer; man giebt ihm Möhren mit; sie werden ganz aufgezehrt. *V. 15.* Hund, männlichen Geschlechts (der nämliche wie in V. 7 und 12). Man giebt ihm keine Nahrung in die Glocke mit, aber vorher reichlich Fleisch und Brot. Das Thier ist sehr lebhaft und sucht aus der Glocke zu kommen. Das Gewicht des ständlich verzehrten Sauerstoffs ist 7,94 Grm.; in V. 7 war dasselbe 9,16; in V. 12 dagegen 8,06 Grm.

Wir ersehen aus diesen Versuchen, dafs, wenn die Perspiration der Thiere in einer an Sauerstoff weit reicheren Luft als die Atmosphäre stattfindet, sich Nichts Besonderes zeigt, wenigstens bezüglich der verzehrten Sauerstoffmenge. Wir

beobachten constant eine Ausathmung von Stickstoff; dieselbe wurde geringer gefunden als in der sauerstoffärmeren Luft, aber dieser Umstand ist vielleicht nur zufällig.

Definitive Versuche. Die vorhergehenden Versuche zeigen, dafs im Allgemeinen bei der Perspiration der Thiere eine Entwickelung von Stickstoff stattfindet, dafs aber die Menge des entbundenen Stickstoffs nur ein sehr kleiner Bruchtheil von der Menge des verbrauchten Sauerstoffs ist; es ist hiernach klar, dafs ein Thier, in einem einigermaafsen grofsen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum, in welchem die erzeugte Kohlensäure fortwährend weggenommen und durch ein gleiches Volumen Sauerstoff ersetzt wird, lange Zeit als in einer normalen Luft athmend betrachtet werden kann. Die Methode des Versuchs, welche wir (S. 104 ff.) beschrieben haben, läfst sich daher durchaus auf das Studium der normalen Perspiration anwenden, im Falle die Kalipipetten die Kohlensäure gut absorbiren.

Man sieht ein, dafs es schwer seyn würde, die Kohlensäure so vollständig zu absorbiren, dafs die Luft in der Glocke *nur* die geringe Menge von diesem Gas enthielte, die sich gewöhnlich in der normalen atmosphärischen Luft vorfindet, insbesondere wenn das Thier eine kräftige Respiration besitzt. Man vermeidet aber diesen, von der Gegenwart des Kohlensäureüberschusses herrührenden Uebelstand, wenn man in der Glocke, während der ganzen Dauer des Versuchs, einen kleinen Ueberschufs des Druckes von einigen Centimetern Quecksilber dadurch erhält, dafs man eine gröfsere Sauerstoffmenge zuführt, als die verzehrte beträgt. Der Sauerstoff findet sich in diesem Falle merklich in demselben Verhältnifs vor, wie in der Atmosphäre. Das Vorhandenseyn der geringen Menge von Kohlensäure ändert übrigens in der Respiration Nichts; denn wir haben uns versichert, dafs ein Thier längere Zeit und ohne bemerkliche Beschwerde in einer Atmosphäre sich aufhalten

kann, welche über ihr halbes Volum Kohlensäure enthält, vorausgesetzt, dafs in derselben aufserdem eine hinreichende Sauerstoffmenge vorhanden ist. Mehrere der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche können ferner zur Unterstützung dieser Thatsache angeführt werden.

Unsere Versuche bezogen sich auf die verschiedenen Thierklassen; in jeder derselben wählten wir eine kleine Anzahl von Arten, unter welchen wir vorzugsweise Hausthiere nahmen, weil wir bei ihnen eine Störung ihrer Functionen durch den Aufenthalt in unserem Apparate weniger befürchten zu müssen glaubten. Wir haben vorziehen zu müssen geglaubt, die Perspirationserscheinungen an einer kleinen Anzahl von Arten vollständig zu studiren, statt unvollständig an einer gröfseren Anzahl. Gewöhnlich haben wir mehrere Versuche mit demselben Individuum bei verschiedener Nahrung und mit verschiedenen Individuen derselben Art bei derselben Nahrung angestellt. Leider sind diese Versuche sehr langedauernd und theuer, und trotz der ansehnlichen Zeit, welche wir ihnen widmeten, haben wir dieselben vielleicht nicht so weit ausgedehnt, als der Gegenstand erforderte.

Wir werden Sorge tragen, die hauptsächlichen Details eines jeden Versuchs mitzutheilen; sie sind dem Leser, welcher sich eine genaue Verstellung von den Verhältnissen, unter welchen die Versuche angestellt wurden, machen will, nothwendig.

Versuche mit Säugethieren in normaler Luft.

I. *Versuche mit Kaninchen.*

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.					Unterschied des Drucks.	Verbrauchter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlensäure	Wasserstoff	Sumpfgas	Sauerstoff	Stickstoff	MM. *)	Grammen	Grammen	Grammen
16	1,10	—	2,00	16,52	80,38	0,0	116,291	146,490	106,538
17	0,15	—	0,42	18,70	80,73	0,1	133,291	168,197	122,325
18	1,59	0,56	Spur	18,42	79,43	0,0	144,171	187,891	136,648
19	Spur	0,24	0,30	13,94	85,52	"	48,990	61,000	44,363
20	1,28	—	—	18,12	80,60	0,0	84,330	98,509	71,643
21	1,35	—	—	18,36	80,29	— 5,5	86,463	79,976	58,164
22	7,08	0,26	—	12,99	79,67	— 1,5	81,684	106,705	77,604
23	1,07	—	—	18,34	80,59	— 0,3	77,158	75,037	54,573
24	1,82	0,16	—	18,32	79,70	0,0	85,195	116,779	84,930
25	2,37	0,29	—	18,01	79,33	0,0	188,658	241,418	175,576
26	0,88	—	—	19,44	79,68	— 7,0	81,433	89,926	65,401

Vers.-Nummer.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure **).	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer		Temperatur C.
	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers	auf 1 Kilogr. des Thiers.	St.	M.	
16	0,577	0,916	0,0049	2,720	0,987	42	45	21—22°
17	0,723	0,918	0,0054	2,439	0,877	54	40	23°
18	0,120	0,948	0,0008	3,302	0,797	43	40	—
19	2,466	0,906	0,0503	—	—	—		—
20	0,682	0,849	0,0081	3,124	0,856	27	—	18—19°
21	0,439	0,672	0,0050	2,518	0,735	34	15	19°
22	0,372	0,950	0,0045	3,590	0,897	22	45	24°
23	0,686	0,707	0,0089	2,731	0,763	28	25	23°
24	0,281	0,997	0,0038	3,390	0,893	25	5	20°
25	0,145	0,931	0,0008	7,586	1,093	24	52	18°
26	0,081	0,803	0,0010	3,540	—	23	—	22°

Bemerkungen. *Versuch 16.* Kaninchen A, 2755 Grm. schwer; erhält 430 Grm. Möhren mit in die Glocke. *V. 17.* Dasselbe Kaninchen A, 2780 Grm. schwer; war in der Zwischenzeit mit Möhren und deren Blättern gefüttert worden. Man giebt ihm 600 Grm. Möhren mit, die es ganz

*) Diese Spalte giebt den Unterschied der Spannung des Gases in der Glocke zu Ende des Versuchs von der anfänglichen an.

**) Diese Spalte giebt das Verhältnifs des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs an.

aufzehrt. *V. 18.* Kaninchen B, 4140 Grm. schwer; mit Möhren und Blättern ernährt. Man giebt demselben 799 Grm. Möhren mit, die es ganz aufzehrt. *V. 19.* Dasselbe Kaninchen B, 3800 Grm. schwer. Bei diesem Versuch trat ein tödtlicher Zufall ein; man hatte vergessen die Maschine aufzuziehen, so dafs in der Nacht, wahrscheinlich gegen 3 Uhr die Bewegung der Pipetten aufhörte. Den anderen Morgen fand man das Thier todt in der Glocke; trotz dem setzte man den Apparat in Gang und unterhielt denselben 3 Stunden lang, um die Kohlensäure vollständig wegzunehmen. Man beendigte den Versuch wie gewöhnlich, nur erhöhte man die Temperatur des umgebenden Cylinders auf 9°,6, während dieselbe zu Anfang 8°,3 war, um annähernd die Wirkung der thierischen Wärme zu compensiren. *V. 20.* Kaninchen C, mit Möhren ernährt. Man giebt demselben 500 Grm. Möhren in die Glocke mit, die es ganz frifst. Gewicht des Thieres vor dem Versuch 3648 Grm., nach dem Versuche 3662; Zunahme 14 Grm. *V. 21.* Dasselbe Kaninchen C; man giebt demselben seit Beendigung des vorhergehenden Versuchs nichts zu fressen. Zu Anfang dieses Versuchs ist es seit 30 Stunden nüchtern; auch erhält es kein Futter in die Glocke mit : dieser Versuch bezieht sich daher auf das Thier in nüchternem Zustande. Gewicht des Thieres vor dem Versuch 3506 Grm., nach demselben 3360, Abnahme : 146 Grm. *V. 22.* Kaninchen D, mit Möhren ernährt. Erhält 500 Grm. Möhren mit, die es zum grofsen Theil frifst. Gewicht vor dem Versuch 4048 Grm., nach demselben 3949; Abnahme 99 Grm. In diesem Versuch häufte sich die Kohlensäure sehr an, aber nur zuletzt; es rührt diefs von einer kleinen Unordnung des Apparates her, wodurch die Bewegung der Kalipipetten verlangsamt wurde. Dieser Uebelstand wurde zum Theil durch einen gröfseren Ueberschufs des Drucks in der Glocke gehoben. *V. 23.* Dasselbe Kaninchen D, aber in *nüchternem Zustande;* das Thier fastete vor dem Versuch 30 Stunden lang. Gewicht vor dem Versuch 3675 Grm., nach demselben 3480; Abnahme 195 Grm. *V. 24.* Dasselbe Kaninchen D. Nach Beendigung des vorhergehenden Versuchs wurde es einige Tage lang mit Brod und Hafer gefüttert und erhielt Wasser hingestellt. Da es von selbst nicht trank, schüttete man ihm jeden Tag eine gewisse Menge davon mittelst eines Trichters ein. Es hatte sich vollkommen erholt; man gab ihm Brod in die Glocke mit, welches es gröfstentheils aufzehrte. Gewicht vor dem Versuch 3820; nach demselben 3772; Abnahme 48 Grm. *V. 25.* Drei Kaninchen, einige Monate alt, von derselben Tracht; zusammen 6940 Grm. schwer. Vor dem Versuch und während desselben mit Möhren gefüttert. *V. 26.* Dieser Versuch wurde auf Ansuchen von H. Magendie angestellt; dieser geschickte Physiologe hatte bemerkt, dafs Thiere, wenn man sie mit Oel oder Firnifs anstrich, rasch erkalten und nach Verlauf einiger Zeit sterben. Es war interessant zu untersuchen, welchen Einflufs diese Umstände auf die Respiration ausübten. Ein Kaninchen E, mit Möhren und Blättern ernährt, wurde mit Mohnöl, eine Stunde bevor es in den

Apparat gebracht wurde, angestrichen. Das Thier schien nach einiger Zeit leidend zu seyn. Gegen Ende des Versuchs schrie es. Die Temperatur desselben wurde beim Herausbringen aus dem Apparat in dem After genommen; sie betrug 35°. Das Thier starb etwa eine Stunde später.

Die Versuche 16, 17, 18, 20, 22 wurden mit Kaninchen angestellt, die mit Möhren ernährt waren. In allen diesen Versuchen fand eine Ausathmung von Stickstoff statt; dieselbe betrug stets weniger als $\frac{1}{100}$ des Gewichts des verzehrten Sauerstoffs und im Mittel 0,0041 desselben.

Das Gewichtsverhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff ist in den Versuchen 16 und 17, welche mit demselben Kaninchen bei einerlei Nahrung angestellt wurden, gleich grofs; bei verschiedenen Individuen, welche dasselbe Futter erhielten, wechselt es um $\frac{1}{10}$. Das Mittel aus diesen Versuchen 16, 17, 18, 20, 22 beträgt 0,919, wonach von 100 Thln. verzehrten Sauerstoffs 91,9 in der gebildeten Kohlensäure sich finden, während nur 8,1 zur Bildung anderer, nicht gasförmigen Verbindungen verwendet werden.

Der Sauerstoffverbrauch ist ferner, selbst in den mit demselben Individuum angestellten Versuchen, merklich wechselnd. Die Schwankungen zeigen, auch wenn man das absolute Gewicht der Thiere berücksichtigt, nichts regelmäfsiges. In dem mit einem jungen Thiere angestellten Versuch 25, war dieser Verbrauch verhältnifsmäfsig am gröfsten. Man kann hieraus schliefsen, dafs die absolute Intensität der Respiration nicht allein bei verschiedenen Individuen, sondern selbst bei demselben Thier bedeutend wechselt.

In den Versuchen 21 und 23, welche mit zwei Kaninchen angestellt wurden, die seit 30 Stunden gefastet hatten, fand im Mittel eine Ausathmung von Stickstoff gleich 0,0069 auf 1 Gewichtstheil verzehrten Sauerstoffs statt. Dieselbe ist daher nur wenig verschieden von derjenigen, welche an den Kaninchen bei gewöhnlichem Futter beobachtet wurde.

Das Gewichtsverhältnifs des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem verzehrten Sauerstoff ist hingegen bedeutend geringer, als in den Fällen, in welchen die Thiere ihr gewöhnliches Futter erhielten, im Mittel nämlich 0,690. Auf je 100 Thle. verzehrten Sauerstoffs findet man nur 69,0 davon in der Kohlensäure und 31,0 verschwinden in den nicht gasförmigen Verbindungen.

Das Gewicht des in derselben Zeit von den nüchternen Kaninchen verzehrten Sauerstoffs ist ansehnlich geringer, als bei gewöhnlichem Futter. Das Kaninchen C verzehrte in der Stunde, bei Fütterung mit Möhren, 3,124 Grm. Sauerstoff (V. 20) und wenn es gefastet hatte 2,518 Grm. (Vers. 21). Das Kaninchen D verbrauchte bei Fütterung mit Möhren 3,590 in der Stunde (Vers. 22) und als es fastete 2,731 Grm. in der Stunde (Vers. 23). Die Versuche 22 und 24 wurden mit demselben Kaninchen D angestellt; in V. 22 war es mit Möhren gefüttert; in V. 24 hatte es Brod, Hafer und feuchte Kleie seit mehreren Tagen gefressen. In Versuch 24 fand eine Ausathmung von 0,0033 Stickstoff auf 1 Gew.-Theil verbrauchten Sauerstoff statt. Das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff war in V. 22 gleich 0,950, in V. 24 dagegen 0,997; mithin weit gröfser bei Körnernahrung, als bei der Fütterung mit Gemüse. Das Gewicht des pr. Stunde verbrauchten Sauerstoffs war dagegen in beiden Versuchen nahezu dasselbe.

Die Versuche 19 und 26 wurden unter anomalen Verhältnissen angestellt. In V. 19 starb das Thier an Erstickung, weil das Spiel der Kalipipetten aufhörte. In diesem Versuch wurde eine weit gröfsere Ausathmung von Stickstoff gefunden, indem sie 0,0503 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verzehrten Sauerstoff wurde nur wenig verschieden von dem unter normalen Umständen beob-

achteten gefunden, nämlich gleich 0,909; diefs kann nicht überraschen, da der gröfste Theil dieses Gases während der normalen Respiration erzeugt wurde.

In V. 26 war der ganze Körper des Thiers mit einer Oelschichte bedeckt; es war sehr leidend und starb etwa eine Stunde nach dem Herausnehmen aus der Glocke. Auch hier fand eine schwache Ausathmung von Stickstoff statt, die 0,0010 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Der in der Kohlensäure enthaltene Sauerstoff betrug 0,803 von dem verbrauchten Sauerstoff; diefs ist bedeutend weniger als in den Fällen, in welchen das Thier bei gleicher Nahrung in gesündem Zustande athmete, aber doch mehr, als wenn die Thiere gefastet hätten. Wir bemerken, dafs das Thier während der 23 Stunden, die es in dem Apparate zubrachte, keine Nahrung zu sich nahm und dafs man diesem Umstande, wenigstens zum Theil, die Abnahme letzteren Verhältnisses zuschreiben kann. Das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs wurde gleich 3,540 Grm. gefunden; diefs ist nahezu ebensoviel als die gesunden Thiere verbrauchten.

II. *Versuche mit Hunden.*

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.					Unterschied des Drucks.	Verbraucht. Sauerstoff.	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlens.	Wasserstoff	Sumpfgas	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen	Grammen	Grammen
27	3,01	—	—	17,42	79,57	+ 5,91	182,288	185,961	135,244
28	1,65	—	—	17,78	80,57	+ 0,2	182,381	188,050	136,763
29	0,77	—	—	17,70	81,53	0,0	146,479	150,406	109,386
30	1,65	Spur	—	16,71	80,31	—0,8	170,520	173,472	126,161
31	3,09	—	—	14,12	82,79	—3,61	87,839	86,378	62,820
32	1,95	0,08	0,16	16,65	81,16	0,0	69,168	70,648	51,380
33	5,17	—	—	14,25	80,58	0,0	87,568	89,316	64,957
34	2,47	0,32	—	17,70	79,51	—2,3	115,636	119,661	87,026
35	5,52	3,82	—	11,04	79,62	0,0	156,330	196,270	142,742
36	3,83	0,24	—	14,96	80,97	—3	85,686	111,081	80,786
37	2,75	—	—	19,71	77,54	0,0	114,517	114,073	82,962
38	1,94	Spur	—	18,98	79,08	+ 0,5	82,960	78,960	57,425

Versuchs-Nummer.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.		Temperatur C.
	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers.	auf 1 Kilogr. des Thiers	St.	M.	
27	0,182	0,742	0,0010	7,440	1,164	24	30	22°
28	0,624	0,750	0,0034	8,196	1,286	22	15	23°
29	1,016	0,747	0,0069	6,893	1,095	21	15	25°
30	0,530	0,740	0,0031	6,315	1,016	27	—	21°
31	1,535	0,743	0,0174	8,570	1,393	10	15	15°
32	0,948	0,743	0,0137	5,252	1,106	13	10	21°
33	0,672	0,741	0,0077	8,340	1,481	10	30	20°
34	0,076	0,752	0,0007	6,673	1,224	17	20	23°
35	0,059	0,913	0,0004	8,848	1,384	17	40	23°
36	0,688	0,943	0,0080	6,591	1,100	13	—	22°
37 *)	—0,689	0,724	—0,006	5,054	0,902	22	40	21°
38	0,000	0,694	0,000	6,261	1,138	13	15	21°

Bemerkungen. *Versuch 27.* Ausgewachsener Hund A. 6393 Grm. schwer; war seit mehreren Tagen mit Fleisch gefüttert. Bekommt keine Nahrung in die Glocke mit. *V. 28.* Derselbe Hund A; hatte fortwährend rohes Fleisch erhalten; 6370 Grm. schwer. *V. 29.* Derselbe Hund A, erhielt dasselbe Futter. 6290 Grm. schwer. *V. 30.* Anderer Hund B; gleichfalls mit Fleisch gefüttert. 6213 Grm. schwer. *V. 31.* Hund C, mit rohem Fleisch gefüttert. Gewicht vor dem Versuch 6256,5, nach demselben 6060,5, Abnahme 196,0 Grm. *V. 32.* Hund D, mit Fleisch seit mehreren Tagen gefüttert. Gewicht 4802,5 Grm. vor dem Versuch, 4712,0 nach demselben; Abnahme 90,5 Grm. *V. 33.* Hund E, mit Fleisch gefüttert, 5625 Grm. schwer. Auf Ansuchen von H. Magendie wurde dieser Hund auf der ganzen Körperoberfläche mit Leim überzogen. Das Thier war durch diesen Ueberzug in seinen Bewegungen sehr gehindert, schien aber nicht zu leiden. Beim Herausnehmen aus dem Apparat wurde es lange Zeit mit lauem Wasser gewaschen, so dafs der Leim ganz entfernt wurde. Es verspürte übrigens keine Nachwirkung von diesem Versuch. *V. 34.* Hund F, mit Fleisch gefüttert. Gewicht 5615 Grm. vor, und 5284 nach dem Versuch; Abnahme 331 Grm. *V. 35.* Hund A; 6390 Grm. schwer; man giebt ihm kein Futter in die Glocke mit; bevor er in den Apparat gebracht wird, läfst man ihn reichlich ein Gemengsel von Brod und Fleischbrühe fressen. Nachdem er in der Glocke eingeschlossen war, erbrach er alles Futter, was er soeben gefressen hatte, verzehrte

*) In diesem Versuch fand keine Ausathmung, sondern eine Absorption von Stickstoff statt.

dasselbe aber unmittelbar darauf wieder. Ein zweites Erbrechen folgte bald dem ersten; die ausgebrochenen Substanzen wurden gierig wieder verschlungen, und der Hund gab während der übrigen Zeit des Versuchs kein Zeichen von Uebelkeit zu erkennen. *V. 36*. Derselbe Hund F wurde während 8 Tagen mit einem Gerichte von Brod, sehr wenig Fleisch und Fleischbrühe gefüttert. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 6145, nach demselben 5865, Abnahme 280 Grm. *V. 37*. Derselbe Hund F fastete nach Beendigung des Versuchs 24 Stunden lang; man bringt ihn ohne Futter in den Apparat. Er hat mithin zu Anfange des Versuchs seit 38 Stunden nicht gefressen. Er läfst in der Glocke weder Harn, noch Excremente. *V. 38*. Derselbe Hund F war beim Herausnehmen sehr ausgehungert, da er seit 60 Stunden nichts gefressen hatte; man giebt ihm 50 Grm. Hammelfett, welches er gierig verschlingt; 12 Stunden später giebt man ihm noch 200 Grm. davon. Man bringt ihn unmittelbar darauf in die Glocke; er scheint leidend und legt sich hin. Gewicht vor dem Versuch 5547, nach demselben 5485, Abnahme 62 Grm.

Die Versuche 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34 wurden mit Hunden angestellt, welche mit Fleisch gefüttert waren; in allen diesen Versuchen fand eine Ausathmung von Stickstoff statt, welche im Mittel, verglichen mit dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs, 0,0066 betrug. Die in den einzelnen Versuchen ausgeathmete Stickstoffmenge wechselt indessen, wie man aus der Tabelle ersieht, sehr; sie ist übrigens immer sehr klein : in V. 32, in welchem sie am gröfsten war, beträgt das Gewicht des ausgeathmeten Stickstoffs 1,7 auf 100 Thle. des verzehrten Sauerstoffs.

Das Gewichtsverhältnifs des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem ganzen verbrauchten Sauerstoff war in allen diesen Versuchen nahezu dasselbe und im Mittel 0,745.

Bei der Respiration der mit Fleisch gefütterten Hunde treten demnach auf 100 Thle. verzehrten Sauerstoffs 74,5 in der Kohlensäure auf, während 25,5 zur Bildung nicht gasförmiger Verbindungen verwendet werden. Das in diesen Versuchen gefundene Verhältnifs 0,745 ist weit kleiner als 0,916, welches bei den mit Kräutern ernährten Kaninchen, und noch mehr als 0,997, das Verhältnifs, das bei dem mit Hafer und Brod gefüt-

terten Kaninchen beobachtet wurde. Das Verhältnifs ist etwas gröfser, als das bei den nüchternen Kaninchen beobachtete.

Die Menge des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs ist weit davon entfernt, bei demselben Thiere constant zu seyn, selbst bei einerlei Nahrung; die Unterschiede sind eben so grofs, wie die bei verschiedenen Individuen derselben Species, bei einerlei Nahrung beobachteten. Die Unterschiede zeigen übrigens, mit dem absoluten Gewicht der Thiere verglichen, keine Regelmäfsigkeit.

Versuch 35 wurde mit demselben Hund A angestellt, der zu den Versuchen 27, 28 und 29 gedient hatte; das Thier war indessen seit mehreren Tagen mit Brod, Fleischbrühe und sehr wenig Fleisch gefüttert worden. Auch hier finden wir eine Ausathmung von Stickstoff, welche aber nur 0,00038 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff wurde gleich 0,913, folglich *weit gröfser* gefunden, als bei den Versuchen mit demselben Hund bei Fleischnahrung. Endlich betrug das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs 8,848 Grm., mithin mehr, als wenn das Thier mit Fleisch gefüttert worden wäre.

Dieser Versuch bietet ferner noch einen bemerkenswerthen Umstand dar, nämlich eine beträchtliche Entwickelung von reinem Wasserstoffgas, welche sich bis zu 2 Liter erhebt. Es ist kein Zweifel, dafs dieses Gas während des häufigen Erbrechens des Thieres in der Glocke ausgeathmet wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs während der Verdauung der Nahrung in dem Magen reiner Wasserstoff entwickelt wird, wovon der gröfste Theil unter dem Einflufs der im Gährungszustande enthaltenen Stoffe wieder verbrennt und also nur in sehr kleiner Menge aus dem Körper des Thieres austritt. In dem vorliegenden Versuch wurde dieses Gas während des Erbrechens in die Luft ausgegeben und entging so der Verbrennung, welche es wäh-

rend der Verdauung erlitten haben würde. Chevreul und Magendie haben in der That an Hingerichteten nachgewiesen, dafs das in den Eingeweiden enthaltene Gas grofsentheils aus Wasserstoff besteht und wir selbst haben das Vorhandenseyn einer grofsen Menge von Wasserstoff in dem aus dem Darmkanal eines Hundes genommenen Gas beobachtet.

Vergleicht man die Versuche 35 und 36 mit den Versuchen 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34, so ergiebt sich, *dafs für gleiche Sauerstoffmengen die Menge der erzeugten Kohlensäure weit gröfser ist, im Falle die Thiere mit einer stärkmehlreichen Nahrung, als wenn sie mit Fleisch gefüttert werden.* In ersterem Falle ist das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verzehrten Sauerstoff gleich 0,928, bei Fleischnahrung dagegen nur 0,745.

V. 37 wurde mit dem Hunde F im nüchternen Zustande angestellt. Er hatte, als man ihn in die Glocke brachte, seit 38 Stunden gefastet. Wir finden hier, nicht wie in den vorhergehenden Versuchen, eine Ausathmung von Stickstoff, sondern eine *bemerkliche Aufnahme* dieses Gases; dieselbe beträgt in der That 0,0060 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs. In der Kohlensäure finden wir 0,724 von dem verbrauchten Sauerstoff wieder, also nur etwas weniger als bei den mit Fleisch gefütterten Hunden, bei welchen dieses Verhältnifs 0,745 betrug. Der Hund F verzehrte pr. Stunde 6,591 Grm. Sauerstoff, als er mit Brod gefüttert wurde; dasselbe Thier verbrauchte, nachdem es gefastet hatte, nur 5,054 Grm. Sauerstoff.

V. 38 bezieht sich auf denselben Hund F, dem man seit Beendigung des Versuchs 37 nur Hammelsfett zu fressen gegeben hatte. Es fand weder eine merkliche Aufnahme, noch eine Ausathmung von Stickstoff statt. Der in der Kohlensäure enthaltene Theil des verzehrten Sauerstoffs war noch geringer als bei dem nüchternen Thiere, nämlich nur 0,694. Der Hund

verzehrte pr. Stunde 6,261 Grm. Sauerstoff, mithin etwas weniger als bei der Fütterung mit Brod.

Der Versuch 33 wurde endlich mit einem Hunde angestellt, der mit Fleisch gefüttert war, dessen Körper aber mit Leim umhüllt war. Derselbe zeigte keine Eigenthümlichkeit; die Resultate sind den bei V. 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34 beobachteten ähnlich.

III. *Versuche mit Murmelthieren.* Wir haben während des Winters und im Frühjahr 1848 vergleichende Versuche über die Perspiration der im Winterschlaf befindlichen und der erwachten Murmelthiere angestellt. Die Thiere wurden uns von Hrn. Prof. Sacc von Neufchatel zugesandt. Dieser geschickte Physiologe hatte mit denselben eine Reihe von Versuchen angestellt und sich vorgenommen, ihre Respiration zu untersuchen, als er erfuhr, dafs wir uns seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigten. Mit einer Entsagung, für welche wir ihm nur dankbar seyn können, schickte er uns die vier Murmelthiere und gleichzeitig die Resultate seiner ersten Untersuchung; wir entnehmen daraus dasjenige, was uns am wichtigsten scheint.

„Die Murmelthiere wurden in dem Canton Unterwalden Ende Octobers 1845 gefangen; sie waren, mit Ausnahme des jüngsten, welches sich bald so gewöhnte, dafs es sich ohne Widerstreben anfassen liefs, sehr scheu. Sie wurden mit Gras, Klee und Kohlblättern gefüttert. Ende October 1846 fielen sie alle in Winterschlaf und erwachten vollständig erst zu Anfang April 1847, obwohl sie in einem hellen Zimmer, dessen Temperatur zwischen 10 und 15° schwankte, verweilten. Sie blieben sehr munter bis zu Ende November 1847, zu welcher Zeit Hr. Sacc die folgenden Beobachtungen anstellte.

Den 7. Januar sind die Thiere am Morgen vollkommen eingeschlafen, aber einige erwachen gegen Mittag, da man feste und flüssige Excremente in geringer Menge findet. Den 8. war

die Temperatur + 5°; man wiegt die 4 Thiere, welche, obwohl schlafend, beim Berühren Lebenszeichen geben, besonders das Murmelthier B.

A wiegt 2226,1, B 1182,7, C 2837,2, D 3027,1 Grm.

Am 10. Januar, 10 Uhr frühe ist A vollkommen schlafend, die drei anderen, besonders B, geben Zeichen von Gefühl. Sie wiegen :

A 2228,4, B 1175,7, C 2834,6, D 3023,9 Grm.

Den 13. Januar wägt man sie von Neuem. C schläft am tiefsten, hierauf kommt B, D und endlich A, welches erwachen zu wollen scheint.

A 2225,9, B 1175,7, C 2835,9, D 3021,7 Grm.

Den 15. Januar, ein heller Tag, der auf mehrere Tage strenger Kälte folgt, wägt man die Thiere. A kommt aus der Lethargie und entzieht sich der Hand beim Berühren, wobei es Zeichen von Schrecken giebt. B und C fangen an zu erwachen, D ist in tiefem Schlaf.

A „ B 1174,5, C 2830,1, D 3024,0 Grm.

Am 16. und 17. Januar fortwährend Sonnenschein; es darf daher nicht wundern, wenn A, den 17. um 10 Uhr, obgleich eingeschlafen, die Augen beim Berühren öffnet. Die Sonne bescheint indessen niemals den Käfig der Thiere.

A 2201,9, B 1168,5, C 2830,1, D 3018,1 Grm.

A ist am meisten wach, hierauf kommt C, endlich B und D, die beide Gefühl ohne Bewegung zeigen.

Den 19. Januar findet man bei C und D feste und flüssige Excremente; diese Thiere sind zu wach, als dafs man sie wägen könnte; A und B bewegen sich auf der Wage; A hält die Augen geschlossen, B hat sie offen. A 2200,4, B 1166,7.

Den 21. Januar schlafen alle Murmelthiere; A bewegt sich ein wenig, B etwas mehr, C und D sind ganz eingeschlafen.

A 2197,3, B 1166,1, C 2767,3, D 2947,9 Grm.

Den 22. Januar ist die Temperatur des Zimmers + 4°.

B ist vollkommen wach; C bewegt sich auf der Wage; A und D schlafen fest.

A 2199,4, B — C. 2766,1, D 2949,0 Grm.

In der Nacht vom 21. zum 22. läfst B feste und flüssige Excremente.

Den 24. Januar ist die Temperatur des Zimmers + 3°; A athmet sichtbar, obwohl schlafend; C schläft am tiefsten.

A 2197,4, B 1095,4, C 2767,2, D 2945,5 Grm.

Den 26. Januar war die Temperatur + 4°; Sonnenschein; man findet feste und flüssige Excremente von A, das halbwach, die Augen öffnet und sich bewegt; D ist am tiefsten eingeschlafen.

A 2153,0, B 1094,7, C 2760,2, D 2944,6 Grm.

Den 28. Januar ist die Temperatur + 4°, starker Nordwind. A ist am wenigsten schlafend und bewegt sich etwas, C schläft am tiefsten.

A 2153,5, B 1094,3, C 2761,4, D 2945,2 Grm.

Den 29. Januar : sehr schönes Wetter, Sonnenschein. Den 30. Januar Temperatur + 6°.

A 2150,9, B 1088,4, C 2759,8, D —

B bewegt sich, C ist am tiefsten schlafend, D ist vollständig wach und läfst feste und flüssige Excremente.

Den 31. Januar: Temperatur des Zimmers + 5°; es thaut.

A 2149,6, B 1087,8, C 2757,2, D 2899,6 Grm.

D ist am wenigsten schlafend, hierauf kommt A, D; C schläft am tiefsten.

Den 2. Februar: Frostwetter, Temperatur des Zimmers + 8°.

A 2149,1, B 1087,3, C 2758,2, D 2900,5 Grm.

C und D sind am tiefsten schlafend; ihre Respiration, obwohl langsam, ist noch bemerklich.

Den 4. Februar : Frost, Temperatur des Zimmers + 8°.

A — B 1085,8, C — D —

C ist vollständig erwacht, hierauf kommt A, D; B bewegt sich auf der Wage.

Alle Murmelthiere sind, obgleich es friert, am 5. Februar wach. Die Sonne scheint sehr hell.

Den 6. Februar: es friert während der Nacht; starker Regen; Temperatur des Zimmers + 8°.

A 2133,5, B 1079,0, C 2735,7, D 2889,0 Grm.

C ist am wenigsten schlafend, hierauf A, B, D, letzteres ist ziemlich betäubt.

Den 8. Februar: Thauwetter; die Sonne scheint; Temperatur des Zimmers + 10°.

A 2133,8, B 1078,5, C 2735,3, D 2889,4 Grm.

A und D schlafen am tiefsten, B am wenigsten.

Den 10. Februar: Regen; Temperatur des Zimmers + 11°.

A 2132,4, B 1077,9, C 2737,0, D 2889,4 Grm.

C schläft am tiefsten, hierauf kommt D, B und A.

Den 11. Februar schlafen alle Murmelthiere.

Den 12. Februar thaut es und die Temperatur des Zimmers beträgt + 12°.

A — B 1077,0, C 2736,5, D —

A und D sind vollständig erwacht.

In der Nacht vom 12. zum 13. friert es stark; Temperatur des Zimmers + 12°; die Sonne scheint prächtig den ganzen Tag. Die Murmelthiere sind vollkommen wach und sehr munter, doch fressen sie nicht.

Den 14. Februar: es friert während der Nacht; die Sonne scheint; Temperatur des Zimmers + 11°.

A — B 1072,2, C 2681,9, D 2876,5 Grm.

A ist vollkommen wach, B bewegt sich.

Den 15. Februar: es friert während der Nacht; dichter Nebel; Temperatur des Zimmers + 10°.

A 2093,8, B 1071,6, C 2677,8, D 2873,2 Grm.

Den 17. Februar: Thauwetter; Sonnenschein; Temperatur des Zimmers + 10°.

A 2092,3, B 1071,0, C 2677,3, D 2874,3 Grm.

B schläft am tiefsten, hierauf kommt B, A und C.

In der Nacht vom 17. zum 18. Februar friert es; den 18. Nebel; Temperatur des Zimmers + 10°.

A 2079,9, B 1021,9, C 2675,1, D 2860,7 Grm.

Die Murmelthiere sind wach, besonders A und B; C schläft noch am tiefsten.

Den 21. Februar schneit es; Temperatur des Zimmers + 9°.

A 2078,4, B 1017,8, C 2673,4, D 2860,0 Grm.

B und D schlafen am tiefsten, A ist am meisten wach. Denselben Tag um 11 Uhr werden die Thiere mit Heu in eine Kiste gepackt und auf der Mallepost nach Paris gesandt."

Die Kiste kam während der Februarrevolution in Paris an und es war erst nach 8 Tagen uns möglich, sie zu erhalten. Die vier Murmelthiere wurden wach gefunden; man gab ihnen Blätter, welche sie die ersten Tage nicht berührten. Als einige Tage später die Temperatur sank, schliefen C und D tief ein, A und B blieben im Gegentheil sehr munter und fingen zu fressen an. Diese letzteren Thiere fielen nicht mehr in Winterschlaf, obgleich die Temperatur zuweilen auf + 4° sank. Sie frafsen gierig jeden Tag Blätter von Kohl, Salat und anderen Gemüsen, welche man ihnen gab. Sie wurden von den schlafenden Murmelthieren C und D getrennt.

Aus den von Herrn Sacc angestellten Messungen kann man mehrere wichtige Resultate entnehmen. Der Gewichtsverlust vom 8. Januar bis zum 21. Februar betrug.

	A 147,7,	B 164,9,	C 163,8,	D 167,1 Grm.
oder	0,066,	0,139,	0,058,	0,057 „

von dem ursprünglichen Gewicht. Der Verlust war im Verhältnifs um so geringer, je schwerer das Thier war. Hr. Sacc entnimmt aus denselben Versuchen das sonderbare Resultat, *dafs*

im Zustande des Winterschlafs die Murmelthiere häufig merklich an Gewicht zunehmen. In der That :

Vom 8. zum 10. Januar nahm A um 2,3 Grm. an Gewicht zu
„ 10. „ 13. „ „ C „ 1,3 „ „ „ „
„ 13. „ 15. „ „ D „ 2,3 „ „ „ „
„ 21. „ 22. „ „ D „ 1,1 „ „ „ „
„ 22. „ 24. „ „ C „ 1,1 „ „ „ „
„ 26. „ 28. „ „ C „ 1,2 „ „ „ „
„ 31. „ 2. Februar „ C „ 1,0 „ „ „ „
„ 8. „ 10. „ „ C „ 1,7 „ „ „ „
„ 15. „ 17. „ „ D „ 1,1 „ „ „ „

Man sieht leicht, wenn man die Bemerkungen, welche neben den Wägungen des Hrn. Sacc stehen, vergleicht, dafs die Gewichtszunahme immer bei den am tiefsten schlafenden Murmelthieren stattfindet.

Diese Gewichtszunahme hält nur so lange an, bis die Thiere bei halbem Erwachen Harn lassen.

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.					Unterschied des Drucks.	Verbrauchter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlensäure	Wasserstoff	Sumpfgas	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen	Grammen	Grammen
38 b	0,08	—	—	20,50	79,42	+ 0,2	45,519	36,800	26,764
39	0,53	—	0,10	17,80	81,57	+ 0,6	84,613	92,584	67,334
40	0,03	—	—	21,44	78,56	+ 1,1	13,088	7,174	5,217
41	1,37	—	—	19,43	79,20	— 8,9	17,972	13,529	9,839
42	1,30	—	—	18,70	80,00	— 0,5	85,738	80,926	58,855
43	1,00	0,10	1,50	19,91	77,49	— 0,5	82,908	74,711	54,335

Vers.-Nummer.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.		Temperatur C.
	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers.	auf 1 Kilogr. des Thiers	St.	M.	
38 b	0,132	0.588	0,0029	0,261	0,048	174		13,°6
39	1,199	0,796	0,0141	3,744	1,198	22	35	12°
40 *	−0,228	0,399	−0,0174	0,111	0,040	117	45	8°
41	0,000	0,547	0,000	0,233	0,085	77	—	10°
42	0,404	0,686	0,0047	2,082	0,774	41	10	15°
43 *	−0,762	0,655	−0,0092	1,219	0,589	68	—	20°

*) In diesem Versuch fand eine Absorption von Stickstoff statt.

Bemerkungen. *Versuch 38 b.* Die zwei schweren Murmelthiere C und D werden den ersten März 1848 in den Apparat gebracht; sie sind beide in tiefen Schlaf und blieben darin bis zum Abend des achten März. Die zu dieser Zeit mit der Glocke in Verbindung stehende Pipette enthielt weit mehr Sauerstoff, als zur Unterhaltung der Respiration bis zum anderen Tag erforderlich war, vorausgesetzt, dafs dieselbe constant blieb. Trotzdem fand man am neunten frühe nicht nur allen Sauerstoff der Pipette verzehrt, sondern das Manometer zeigte aufserdem noch eine Depression von beinahe 200 MM. an. Das Murmelthier D war nicht mehr in der Lage, in welcher es den Tag vorher sich befunden hatte, und als man die Thiere aus der Glocke nahm, bemerkte man, dafs es todt war. Dieses Murmelthier war offenbar während der Nacht erwacht; es hatte bald den Sauerstoff verzehrt und starb an Erstickung. Das Murmelthier C war nicht erwacht und hatte mehrere Stunden lang in der Atmosphäre verweilt, in welcher das Murmelthier D umgekommen war, ohne dadurch Schaden zu nehmen; denn als man es in die Nähe des Feuers brachte, erwachte es bald und zeigte seine gewöhnliche Munterkeit und Unart. Der Versuch wurde übrigens wie gewöhnlich beendigt, nachdem in die Glocke zur Hervorbringung der anfänglichen Spannung Sauerstoff gebracht war. Die beiden Thiere wogen vor dem Versuch 5430 Grm.

V. 39. Die zwei erwachten Murmelthiere A und B; sie sind sehr munter, bewegen sich viel und zerstücken das kleine hölzerne Bret, worauf sie ruhen. Sie wiegen 3115 Grm. *V. 40.* Das durch Erwärmen am Feuer erwachte Murmelthier C (nach dem Versuch 38 b) war denselben Tag, als man es in niedere Temperatur brachte, von Neuem eingeschlafen. Man brachte es den 23. März in die Glocke; es wog 2735; während der ganzen Versuchsdauer bemerkte man keine Bewegung des Thiers. Temperatur des Thiers beim Herausnehmen aus der Glocke (in dem Mastdarm genommen) 12°. *V. 41.* Dasselbe Murmelthier C, einige Tage nach dem vorhergehenden Versuch (27. März, Mittags); es schläft weniger tief; von Zeit zu Zeit bemerkt man Bewegung des Einathmens und Ausathmens, bei der Berührung öffnet es die Augen. Gewicht des Thiers 2734 Grm. Den 30. März gegen 4 Uhr 30 M. waren kaum $\frac{2}{3}$ des Gases der in der Verbindung mit dem Apparate stehenden Sauerstoffpipette verzehrt, als das Thier die Augen öffnete und sich zu bewegen anfing; die Bewegungen wurden immer rascher und der Sauerstoffverbrauch stärker; um 5 Uhr 15 M. war der Rest des Gases (etwa 6 Grm.) verbraucht. Bei Beendigung des Versuchs liefs man die Temperatur des umgebenden Wassers etwas niedriger, als sie zu Anfang gewesen war, um wenigstens annähernd die, durch die Erwärmung des Thieres hervorgebrachte Wirkung zu compensiren. Die Temperatur des Murmelthiers (in dem After genommen) war zu Anfang des Versuchs 11°,2, zu Ende desselben 22°,1; sie stieg allmählig und betrug 5 Stunden nachher 29°; das Murmelthier war dabei sehr munter. Die Temperatur des Murmelthiers B, welches seit

längerer Zeit wach war und gefressen hatte, betrug unter den nämlichen Umständen 35°. *V. 42.* Das Murmelthier C, mit Futter in seinen Käfig gebracht, blieb ganz wach und frafs. Den 3. April bringt man es mit Möhren in den Apparat, die es nicht frifst. Man konnte weder zu Anfang noch zu Ende des Versuchs seine Temperatur genau nehmen, weil es Widerstand leistete. Uebrigens fand man zu Ende die Temperatur in dem After etwa 34°. Gewicht des Thiers zu Anfang des Versuchs 2735, zu Ende 2636; Verlust 99 Grm. *V. 43.* Den 17. Juni wird dasselbe Murmelthier C in den Apparat gebracht; man giebt ihm Krautstrunk und Möhrenblätter in die Glocke mit. Den ersten Tag frifst es die Möhrenblätter ganz und das Kraut fast ganz; aber den folgenden Tag schläft es und der Sauerstoffverbrauch nimmt merklich ab. In dem Moment des Herausnehmens aus der Glocke erwacht es vollständig. Gewicht zu Anfang 2207, zu Ende des Versuchs 1927; Verlust 280 Grm.

Versuch 39 wurde mit den kleinen Murmelthieren A und B angestellt, welche seit langer Zeit erwacht, sehr munter waren und gut frafsen. Man kann sie in Hinsicht ihrer Respiration mit den Kaninchen vergleichen. Es fand hierbei eine Ausathmung von Stickstoff statt, dessen Gewicht 0,0141 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Mittel der Versuche 16 und 25 mit den Kaninchen gab für dieses Verhältnifs nur 0,0041. Das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff ist hier 0,796; bei den Kaninchen war es weit gröfser, nämlich 0,919. Der Sauerstoffverbrauch pr. Stunde und Kilogramm war bei den Murmelthieren 1,198; bei den Kaninchen 0,918 Grm.

Die Versuche 40, 41, 42 und 43 wurden mit dem nämlichen Murmelthier C in verschiedenen Graden des Winterschlafs angestellt; in Versuch 40 war das Thier vollkommen eingeschlafen; es war kalt und liefs mit sich, ohne ein Lebenszeichen zu geben, verfahren. Es blieb 118 Stunden in der Glocke, ohne seine Lage zu ändern; man glaubte nur in langen Zwischenräumen schwache Bewegungen von Einathmung und Ausathmung wahrzunehmen. Die Respiration war ausnehmend langsam, denn in Zeit von 5 Tagen wurden nur 13 Grm. Sauerstoff verzehrt. Die Temperatur des Murmelthiers überstieg beim

Herausnehmen desselben aus dem Apparat nicht 12°; sie übertraf nur um 4° die Temperatur der Umgebung. Es fand eine Absorption von Stickstoff statt, die 0,0174 von dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem verzehrten Sauerstoff zeichnet sich durch seine Kleinheit aus, denn es betrug nur 0,399. Das Gewicht des pr. Stunde von dem Murmelthier verbrauchten Sauerstoffs betrug 0,111 Grm., oder auf 1 Kilogramm des Thieres bezogen 0,040 Grm. Das Gewicht des von einem Murmelthier im Zustande des Winterschlafs verbrauchten Sauerstoffs beträgt hiernach kaum $\frac{1}{30}$ von der Menge, welche das wachende Thier (A, B) verzehrt.

Im Versuch 41 war das Murmelthier weniger fest schlafend, als in Versuch 40; es erwachte selbst nach einem Aufenthalt von 76 Stunden in der Glocke vollständig: während dieser Zeit war die Respiration äufserst langsam, denn es wurden nur etwa 12 Grm. Sauerstoff verzehrt. Das Erwachen geschah sehr schnell: man bemerkte zuerst tiefere und raschere Athmungsbewegungen; hierauf öffnet das Thier die Augen und fängt mit seinem ganzen Vordertheil zu zittern an. Die Respiration wird sehr kräftig; in weniger als $\frac{3}{4}$ Stunden verbraucht das Thier die Hälfte der Sauerstoffmenge, welche es während des Schlafes in 76 Stunden verzehrt hatte. Als man es aus der Glocke nahm, war es sehr wild und suchte die Personen, welche sich ihm näherten, zu beifsen, es konnte aber nicht laufen, weil die Hinterfüfse noch lethargisch waren. Die Temperatur des Thieres, in dem Mastdarm genommen, war zu Anfang des Versuchs + 11°,2, zu Ende desselben 22°,1. Fünf Stunden später war das Murmelthier sehr lebhaft; man konnte trotzdem seine Temperatur bestimmen, welche zwischen 32 und 33° gefunden wurde. In diesem Versuch, welcher sich zum Theil auf das Thier in schlafendem, zum Theil in wachendem Zustande bezieht, fand man weder eine Ausathmung, noch eine Absorption

von Stickstoff. Der Theil des Sauerstoffs, welcher in der Kohlensäure wiedergefunden wurde, betrug 0,547; diese Zahl liegt zwischen den in Versuch 39 und 40 gefundenen. Das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs betrug im Zustande des Schlafes etwa 0,158 Grm., oder um ein Drittel mehr als in V. 40. Während des ¾ Stunde dauernden Wachseyns wurden etwa 6 Grm. Sauerstoff verzehrt, pr. Stunde also 8 Grm., was weit mehr ist, als in V. 39 bei den vollständig erwachten Murmelthieren gefunden wurde.

Während des Versuchs 42 blieb das Murmelthier C wach, ohne jedoch die mitgegebene Nahrung anzurühren. Es fand eine Ausathmung von Stickstoff statt, die 0,0047 von dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem verzehrten Sauerstoff ist 0,686, mithin bedeutend geringer, als das in V. 39 beobachtete; man mufs indessen bedenken, dafs das Murmelthier C in dieser Zeit sehr wenig frafs, selbst wenn es in seinem Käfig war. Es verzehrte pr. Stunde 2,082 Grm. Sauerstoff.

Versuch 43 wurde den 17. Juni mit demselben Thiere angestellt, welches vor langer Zeit erwacht war. Den ersten Tag verzehrte es den gröfsten Theil der in der Glocke befindlichen Nahrung; seine Respiration war sehr thätig, aber denselben Tag schlief es tief ein, obgleich die Temperatur des umgebenden Wassers 20° betrug. Der Sauerstoffverbrauch nahm beträchtlich ab, obwohl die Athmungsbewegungen sehr sichtbar waren; es erwachte erst in dem Augenblick, als man es aus der Glocke nahm. In dem ersten Zeitraum dieses Versuchs verzehrte das Murmelthier pr. Stunde etwa 1,7 Grm., während des Schlafes aber nur 0,8 Grm. Der mittlere Verbrauch betrug 1,219 Grm. pr. Stunde. Es fand eine sehr ansehnliche Absorption von Stickstoff statt, die 0,0092 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs des Sauerstoffs in der Kohlensäure zu dem verbrauchten Sauerstoff war 0,655, also noch

geringer als in V. 42, was man dem Schlafe des Thiers während eines Theils des Versuchs zuschreiben mufs.

Der Versuch 38 b endlich, welcher dem Datum nach zuerst angestellt wurde, zeigte eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit. Wir haben in den Noten mitgetheilt, dafs das eine Murmelthier in dem Apparat gestorben war. Die zwei Murmelthiere C und D wurden in vollkommenem Schlafe in die Glocke gebracht und blieben darin 8 Tage, wobei der Sauerstoffverbrauch sehr gering war. Am Abend des achten Tages enthielt die Sauerstoffpipette eine Menge von Sauerstoffgas, welche zur Unterhaltung der Respiration beider Thiere während mehr als zwei Tagen ausgereicht hätte, im Falle dieselbe sich gleich blieb. Aber das Murmelthier D erwachte während der Nacht, die Respiration wurde sehr lebhaft, die vorhandene Sauerstoffmenge war bald verzehrt und das Thier starb an Erstickung. Das zweite Murmelthier C blieb eingeschlafen und wurde erst 5 oder 6 Stunden nach dem Tode des ersten herausgenommen; es hatte während der ganzen Zeit in der Atmosphäre zugebracht, in welcher sein Begleiter erstickt war; trotzdem hatte es keinen Schaden genommen, denn vor das Kamin gebracht erwachte es bald und lief in dem Zimmer einher. Man ersieht hieraus, dafs für die wachenden Murmelthiere die Bedingungen zum Leben nicht die nämlichen sind, wie für Murmelthiere im Zustande des Winterschlafs. Man kann ferner daraus schliefsen, dafs die Thiere nicht nach eigenem Belieben in den Winterschlaf verfallen können, um der tödtlichen Wirkung einer Atmosphäre zu entgehen.

Die zwei Murmelthiere verzehrten im Mittel 0,261 Grm. Sauerstoff oder auf 1 Kilogramm des Thieres 0,048 Grm., mithin etwa gleich viel als das Murmelthier C in V. 40. Es fand eine geringe Stickstoffentwickelung statt, welche 0,0029 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug; das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem

verbrauchten Sauerstoff ist aber weit gröfser als in V. 40, nämlich 0,588, was man grofsentheils dem Erwachtseyn des einen Thieres zuschreiben mufs.

Die Versuche, welche wir mit den schlafenden Murmelthieren angestellt haben, geben eine einfache Erklärung der von Hn. Sace beobachteten Thatsache, dafs häufig die Murmelthiere während des Winterschlafs an Gewicht zunehmen, obgleich sie keine Nahrung geniefsen. In der That haben wir in V. 40 gefunden, dafs das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs 13,088 war, während die ausgeathmete Kohlensäure nur 7,174 Grm. wog. Das Thier liefs weder Harn noch Excremente; wenn es demnach andererseits durch Verdunstung kein Wasser verloren hätte, so würde sein Gewicht durch die blofse Respiration um 5,914 Grm. zugenommen haben. Es verlor durch Verdunstung gewifs einen Theil des Wassers, aber die Menge desselben konnte weit kleiner als 5,9 Grm. seyn, weil die Temperatur des Thieres sehr niedrig war und nur um 4° die der Umgebung übertraf.

Wir hätten gewünscht, unsere Versuche mit den Murmelthieren während des Winterschlafs vervielfältigen zu können, aber leider kamen uns diese Thiere erst gegen Ende des Winters zu, und es war uns daher nicht möglich, dieses interessante Phänomen, dessen Verhältnisse noch so wenig bekannt sind, vollständiger zu untersuchen.

Versuche mit Vögeln.

I. *Hühner.*

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.					Unterschied des Drucks.	Verbraucht. Sauerstoff.	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlens.	Wasserst.	Sumpfgas	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen	Grammen	Grammen
44	0,89	—	—	17,53	81,58	—6,7	85,423	107,232	77,987
45	0,42	—	0,35	19,03	80,20	0,0	117,676	156,426	113,764
46	0,58	—	—	19,53	79,89	—1,8	52,959	54,596	39,706
47	1,20	—	—	19,34	79,46	0,0	86,966	93,018	67,649
48	0,80	0,38	0,15	17,55	81,12	0,0	87,105	119,494	86,905
49	1,31	—	0,35	18,24	80,10	—0,5	85,062	115,385	83,916
50	1,55	0,62	0,20	16,59	81,04	? 0,2	87,452	123,113	89,537
51*	0,48	0,10	0,12	24,30	75,00	0,0	62,523	60,792	44,212
52*	0,94	—	0,40	21,55	77,11	—1,1	82,105	86,610	62,990
53	0,14	0,32	0,25	19,04	80,25	0,0	83,585	89,860	65,353
54*	0,30	—	—	21,70	78,00	+ 1,0	64,759	56,959	41,425
55**	0,75	0,27	—	19,13	79,85	—7,5	66,321	57,164	41,574
56	0,78	—	—	17,95	81,27	—2,6	66,321	57,164	41,574
57	2,03	0,88	—	16,76	80,33	—0,7	67,135	80,440	58,502
58	2,01	0,14	—	16,55	81,30	—1,0	67,181	90,201	65,601
59	0,91	—	—	19,70	79,39	—2,5	66,245	58,313	42,409

Vers.-Nummer.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer		Temperatur C.
	Grammen	Verhältniſs		des ganzen Thiers	auf 1 Kilogr. des Thiers.	St.	M.	
44	0,931	0,913	0,0109	1,354	1,058	63	5	19°
45	0,466	0,967	0,0039	1,353	1,057	87	—	23°
46	0,290	0,749	0,0055	2,148	1,063	24	40	7°
47	0,187	0,874	0,0022	1,870	0,935	46	30	9°
48	1,024	0,998	0,0117	1,659	1,084	52	30	14°
49	0,455	0,986	0,0053	1,643	1,067	51	45	19°
50	0,948	1,024	0,0108	1,775	1,109	49	15	15°
51*	—1,937	0,707	—0,031	1,269	0,846	49	10	23°
52*	—1,521	0,767	—0,0185	1,766	1,070	46	30	20°
53	0,556	0,782	0,0066	1,512	1,440	55	15	20°
54*	—0,493	0,639	—0,0098	1,044	1,100	62	—	21°
55*	—0,030	0,636	—0,0004	1,332	1,480	63	45	20°
56	0,906	0,627	0,0137	1,482	1,593	44	15	20°
57	0,553	0,871	0,0082	1,428	1,434	47	—	22°
58	1,003	0,976	0,0149	1,485	1,494	45	15	19°
59	0,013	0,640	0,0002	1,047	1,177	63	15	19°

*) In den mit * bezeichneten Versuchen fand keine Ausathmung, sondern eine Absorption von Stickstoff statt.

**) In V. 55 finden sich in den Originalzahlen einige Fehler. d. R.

Bemerkungen. *Versuch 44.* Huhn A; 1280 Grm. schwer, mit Hafer gefüttert. Bekommt in die Glocke 135 Grm. Hafer und 360 Grm. Wasser; beides wird fast ganz verzehrt. *V. 45.* Dasselbe Huhn A; mit Hafer gefüttert. Erhält 330 Grm. Hafer und 265 Grm. Wasser in die Glocke; beides wird vollständig verzehrt. Gewicht des Thiers 1280 Grm. *V. 46.* Altes Huhn B; 2020 Grm. schwer, mit Hafer gefüttert. Erhält 255 Grm. Hafer und 250 Grm. Wasser mit, die es ganz verzehrt. Durch einen Zufall blieb die Maschine in der Nacht stille stehen und am anderen Morgen fand man das Thier fast erstickt. Man brachte sogleich die Maschine in Bewegung und das Huhn erholte sich schnell wieder, nachdem die Luft durch das Spiel des Apparates gereinigt war. Beim Herausnehmen aus der Glocke schien es nicht unwohl zu seyn. *V. 47.* Dasselbe Huhn B; man liefs es 8 Tage bei der gewöhnlichen Fütterung, worauf es von Neuem dem Versuch unterworfen wurde. Vor dem Versuch nahm es etwa 220 Grm. Hafer und 150 C. C. M. Wasser zu sich. *V. 48.* Huhn C, mit Hafer gefüttert. Erhält in die Glocke Hafer und Wasser mit. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1506,7, nach demselben 1554,5; Zunahme 47,8 Grm. *V. 49.* Dasselbe Huhn C, mit Hafer gefüttert; erhält in der Glocke Hafer und Wasser. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1530, nach demselben 1563; Zunahme 33 Grm. *V. 50.* Dasselbe Huhn C mit Hafer gefüttert; bekommt Hafer und Wasser in die Glocke. Gewicht vor dem Versuch 1623,5, nach demselben 1597,0; Abnahme 26,5 Grm. *V. 51.* Dasselbe Huhn C war nach Beendigung des vorhergehenden Versuchs 30 Stunden lang ohne Futter geblieben, man bringt es in die Glocke, ohne ihm zu fressen zu geben. Gewicht des Thieres vor dem Versuch 1599, nach demselben 1427; Abnahme 172 Grm. Beim Herausnehmen aus dem Apparat war das Huhn sehr matt und konnte sich kaum auf den Füfsen halten. Man fütterte es mit Fleisch in kleinen Portionen. Den folgenden Tag war es vollkommen wiederhergestellt; es wurde noch 2 Tage lang mit Fleisch gefüttert, um es zu V. 52 vorzubereiten. *V. 52.* Dasselbe Huhn C, erhält gekochtes Fleisch in die Glocke mit, welches es zum Theil frifst. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1699, nach demselben 1588; Abnahme 111 Grm. *V. 53.* Junges Huhn D, mit Korn gefüttert. Gewicht vor dem Versuch 1021, nach demselben 1081; Zunahme 60 Grm. *V. 54.* Dasselbe Huhn D, nüchtern seit 24 Stunden. Erhält kein Futter in die Glocke mit. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1030, nach demselben 875; Abnahme 155 Grm. *V. 55.* Dasselbe Huhn D; es war nach V. 54 während mehrerer Tage mit Fleisch gefüttert worden, hierauf erhielt es gekochtes Fleisch in die Glocke mit. Gewicht vor dem Versuch 968, nach demselben 864; Abnahme 104 Grm. *V. 56.* Dasselbe Huhn D blieb 2 Tage lang bei Fleischnahrung; man brachte es mit 112 Grm. Fleisch, wovon es 91 Grm. verzehrte, in die Glocke. Es wog vor dem Versuch 951, nach demselben 916; Abnahme 35 Grm. *V. 57.* Dasselbe Huhn D wird einige Tage mit Korn gefüttert, und hierauf mit Wasser und Hafer in die

Glocke gebracht; es verzehrt 112 Grm. Hafer. Gewicht vor dem Versuch 981, nach demselben 1010; Zunahme 29 Grm. *V. 58.* Dasselbe Huhn D wird 2 Tage lang mit Brod ernährt und nebst Brod und Wasser in den Apparat gebracht. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 1015, nach demselben 972; Abnahme 43 Grm. *V. 59.* Dasselbe Huhn D, nüchtern. Nach Beendigung von V. 58 blieb es 24 Stunden ohne Futter und wurde so in die Glocke gebracht. Beim Herausnehmen aus der Glocke ist es sehr matt und kann sich kaum auf den Beinen halten. Nach einigen Tagen ist es vollkommen wiederhergestellt. Gewicht vor dem Versuch 927, nach demselben 851; Abnahme 76 Grm.

In den Versuchen 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 53, 57, bei welchen die Hühner mit Körnern gefüttert wurden, fand stets eine Ausathmung von Stickstoff statt, welche im Mittel 0,0075 auf 1 Gew.-Thl. verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs zwichen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch, schwankte innerhalb weiterer Grenzen als bei den Säugethieren, wenn sie einerlei Futter erhielten, beobachtet wurde. Im Allgemeinen ist diefs Verhältnifs bei den Thieren, welche am meisten fressen, am gröfsten. Der Sauerstoffverbrauch pr. Stunde und für 1 Kilogramm des Thieres beträgt am meisten bei Huhn D, das leichter wiegt und viel jünger als die anderen ist.

In V. 46 war das Huhn auch mit Körnern gefüttert worden, aber beinahe erstickt. Dieser Umstand ist vielleicht die Ursache, dafs die Menge von Sauerstoff, welche in der Kohlensäure wieder erhalten wurde, verhältnifsmäfsig so gering ausfiel. In V. 58 war das Huhn D mit Brod gefüttert; seine Respiration zeigte nahezu dieselben Verhältnisse, wie V. 53 und 57, in welchen das nämliche Huhn mit Hafer gefüttert wurde. Die Entwickelung von Stickstoff war beinahe gleich grofs; der Sauerstoffverbrauch in *einer* Stunde war etwas gröfser und 97,6 pC. Sauerstoff wurden in der Kohlensäure wieder erhalten; diefs ist weit mehr als in V. 53 und 57.

Die Versuche 51, 54 und 59 wurden mit Thieren in nüchternem Zustande angestellt. In V. 59 fand noch eine Stickstoff-

entwickelung statt, die aber äufserst gering ist und innerhalb der Fehlergrenzen liegt. In den beiden anderen Fällen fand dagegen eine beträchtliche *Absorption von Stickstoff* statt; sie war namentlich sehr grofs in V. 51, in welchem sie 0,031 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug. Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs und der ganzen Sauerstoffmenge war in diesen Versuchen weit geringer, als wenn die Thiere mit Körnern gefüttert wurden. Auch der Sauerstoffverbrauch war bei den nüchternen Thieren geringer: so verzehrte das Huhn C nüchtern nur 1,269 Grm. Sauerstoff, dagegen 1,692 Grm., wenn es mit Körnern gefüttert wurde. Das Huhn D verbrauchte nüchtern 1,045 Grm., bei Fütterung mit Körnern 1,470 Grm. Sauerstoff.

Die Versuche 52, 55 und 56 wurden mit Hühnern angestellt, welchen man Fleisch zu fressen gab. In V. 52 beobachtete man eine *ansehnliche Absorption* von Stickstoff; sie erhebt sich auf 0,0185 von dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs. Auch in V. 54, mit demselben Huhn D, bemerkt man eine Absorption von Stickstoff, die aber äufserst gering ist und innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. In V. 56 fand endlich eine so beträchtliche Ausathmung von Stickstoff statt, wie im Falle das Thier mit Körnern gefüttert wurde. Es ist gut zu bemerken, dafs das Huhn C (V. 51) während seines nüchternen Zustandes eine sehr ansehnliche Absorption von Stickstoff verursacht hatte, während bei Huhn D (V. 54) man eine weit geringere Absorption von Stickstoff beobachtete.

Die Versuche 51, 54 und 52, 55, 56 scheinen zu zeigen, dafs bei der Respiration der Hühner im nüchternen Zustande im Allgemeinen eine Absorption von Stickstoff stattfindet, welche sich bis auf 0,03 von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs belaufen kann; dafs ferner, wenn die Hühner hierauf Fleischkost erhalten, die Stickstoffabsorption noch einige Zeit anhält, wahrscheinlich bis das Thier sich an die neue Kost gewöhnt hat; man

beobachtet hierauf wieder eine Ausathmung von Stickstoff, wie bei der gewöhnlichen Fütterung.

Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff ist in diesen Versuchen weit geringer, als bei denselben Thieren bei Körnernahrung beobachtet wurde, und merklich eben so grofs, wie bei den nüchternen Thieren. Dieses Resultat darf nicht überraschen; denn das nüchterne Thier liefert zur Unterhaltung der Respiration nur seine eigene Substanz, welche von derselben Natur, wie das Fleisch ist, womit es gefüttert wird. Der Verbrauch an Sauerstoff in je einer Stunde war in diesen Versuchen merklich derselbe, mochten die Thiere nach Belieben Körner oder Fleisch fressen.

II. *Versuche mit Enten.* Wir glaubten, kein Thier würde sich besser zu dem Studium der Veränderungen, welche die Respiration bei verschiedener Nahrung erleidet, eignen, als die Enten, weil man dieselben so leicht mit jedem beliebigen Futter stopfen kann. Das von uns gewählte Thier war ein einjähriger Enterich von gutem Aussehen; er zeigte sich aber sehr wild und weigerte sich sogar zu fressen. Wir wurden genöthigt, ihm jeden Tag die Nahrung einzustopfen, weil er Nichts freiwillig nahm. Er wurde fünfmal nach verschiedener Fütterung in die Glocke gebracht, nahm dabei aber sichtbar ab und starb einige Tage nach dem fünften Versuch, ohne die ihm dargereichte Nahrung zu berühren. Man versicherte uns, dafs dieser Fall häufig sey bei jungen Enterichen, die man, von ihrer Brut getrennt, einsam in Behälter bringe, ohne weiter ihr gewöhnliches Futter zu ändern. Wie dem auch sey, die mitzutheilenden Versuche beziehen sich nicht auf einen Enterich in normalem Zustande; das Thier war sichtbar leidend und wurde in dem Maafse, als man es zu neuen Versuchen gebrauchte, immer kränker.

Versuchs-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.				Verbrauchter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlensäure	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Grammen	Grammen	Grammen
60	0,74	—	20,14	79,12	64,196	78,786	57,299
61	0,65	—	21,72	77,63	47,772	50,342	36,612
62	0,60	—	21,76	77,64	64,487	61,478	44,711
63	1,47	0,82	19,49	78,22	65,439	66,374	48,272
64	0,72	—	21,80	77,48	63,438	54,392	39,558

Versuchs-Nummer.	Absorbirter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 Gew.-Thl. verbrauchten Sauerstoff absorbirter Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.	
	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers.	auf 1 Kilogr. des Thiers	St.	M.
60	0,000	0,892	0,000	2,568	1,850	25	—
61	0,674	0,776	0,0141	2,011	1,474	23	45
62	0,711	0,693	0,0110	1,686	1,382	38	15
63	0,425	0,738	0,0065	2,617	1,882	25	—
64	0,788	0,623	0,0124	1,726	1,527	36	45

Bemerkungen. *Versuch 60.* Enterich, mit Brod, Hafer und Wasser gefüttert. Gewicht vor dem Versuch 1458, nach demselben 1307; Verlust 151 Grm. *V. 61.* Derselbe Enterich wurde mit Stärkmehl und Wasser gestopft; man bringt ihn 36 Stunden nach dem vorhergehenden Versuch in die Glocke; zuvor läfst man ihn eine neue Menge von Stärkmehl verschlingen. Die reichlich abgehenden Excremente enthalten noch viel unverändertes Stärkmehl. Gewicht vor dem Versuch 1448, nach demselben 1280; Abnahme 168 Grm. *V. 62.* Derselbe Enterich, nüchtern. Nach Beendigung von V. 61 blieb das Thier 30 Stunden ohne Futter, und hatte mithin seit 54 Stunden nicht gefressen. Gewicht vor dem Versuch 1265, nach demselben 1175; Abnahme 90 Grm. *V. 63.* Derselbe Enterich wurde zwei Tage lang mit Fleisch gestopft und nach einer tüchtigen Mahlzeit in den Apparat gebracht. Gewicht vor dem Versuch 1426, nach demselben 1356; Abnahme 70 Grm. *V. 64.* Derselbe Enterich wurde während zwei Tagen mit Hammelfett gestopft; bevor man ihn in den Apparat bringt, läfst man ihn eine neue Menge davon verschlingen. Das Thier scheint sehr leidend, beim Herausnehmen aus der Glocke gibt man ihm sein gewöhnliches Futter; es weigert sich zu fressen und stirbt einige Tage später. Gewicht vor dem Versuch 1133 Grm.

In Versuch 60, bei welchem der Enterich mit Brod, Hafer und Wasser gestopft worden war, ist das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ver-

brauchten Sauerstoff gleich 0,892, mithin eben so grofs, wie wir es bei einigen Hühnern bei ähnlichem Futter gefunden haben. Das Gewicht des in je einer Stunde verzehrten Sauerstoffs betrug 2,568 Grm., folglich beträchtlich mehr als bei Hühnern von etwa dem gleichen Gewicht. In V. 61 war die Ente mit Kartoffelstärkmehl gestopft worden. Es fand eine ansehnliche Absorption von Stickstoff statt; der in der Kohlensäure wieder erhaltene Theil des verzehrten Sauerstofis ist 0,776, mithin weit geringer als in V. 60; endlich ist das Gewicht des in einer Stunde verzehrten Sauerstoffs weit geringer, nämlich nur 2,011 Grm.

In V. 69 hatte die Ente seit 54 Stunden nichts gefressen. Auch hier fand eine Absorption von Stickstoff statt; das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem ganzen Sauerstoffverbrauch ist weit geringer als in V. 61, nämlich nur 0,693; dieser Werth nähert sich dem bei den Hühnern in nüchternem Zustande gefundenen. Der Sauerstoffverbrauch betrug stündlich nur 1,686 Grm.

III. *Versuche mit kleinen Vögeln.* Die folgenden Versuche wurden mit dem kleinen Apparat Taf. II, Fig. 2, der Seite 117 beschrieben wurde, angestellt. Das zum Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs bestimmte Gas war in einer Pipette enthalten, aus welcher es durch eine concentrirte Chlorcalciumlösung verdrängt wurde.

Versuchs-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.			Unterschied des Drucks.	Verbrauchter Sauerstoff.	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlensäure.	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen	Grammen	Grammen
65	2,13	7,39	90,48	— 1,1	2,051	2,140	1,556
66	0,61	19,50	79,89	—	1,926	1,829	1,330
67	0,77	20,21	79,02	0,0	1,937	2,122	1,543
68	0,59	19,27	80,14	—	1,919	2,098	1,526
69	1,00	18,90	80,10	—	1,968	1,961	1,426

Vers.-Nummer.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entwickelter Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.		Temperatur C.
	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers.	auf 1 Kilogr. des Thiers	St.	M.	
65	0,082	0,760	0,040	0,325	13,000	6	20	17°
66	0,006	0,690	0,0032	0,244	9,742	7	55	—
67	0,000	0,796	0,000	0,314	10,974	6	10	17°
68	0,018	0,795	0,0093	0,211	9,595	9	6	18°
69	0,008	0,724	0,0040	0,246	14,057	8	—	16°,2

Bemerkungen. *Versuch 65.* Grünfink, 25 Grm. schwer (25. October). *V. 66.* Derselbe Grünfink, 25 Grm. schwer (4. November). *V. 67.* Kreuzschnabel 28,6 Grm. schwer (1. November). *V. 68.* Sperling, 22 Grm. schwer. *V. 69.* Junger Grünfink, 17,5 Grm, (19. November).

Die Versuche mit den kleinen Vögeln wurden während des Novembers angestellt; trotzdem beobachtete man bei allen eine Entwickelung von Stickstoff. In V. 65 war dieselbe bedeutender als wir bis dahin gefunden, indem der ausgeathmete Stickstoff 4 pC. von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs betrug.

Das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem verbrauchten Sauerstoff schwankt zwischen 0,7 bis 0,8. Die genaue Bestimmung dieses Verhältnisses in normalem Zustand ist bei den kleinen Vögeln sehr schwierig; die Vögel, mit welchen wir unsere Versuche anstellten, waren scheu und frafsen nicht, wie im Zustande der Freiheit.

Wir haben diese Versuche hauptsächlich in der Absicht angestellt, um die Menge des von gleichen Gewichten dieser Thiere und gröfserer Vögel (Hühner z. B.) verzehrten Sauerstoffs vergleichen zu können. Wir finden nun hier eine sehr merkwürdige Thatsache: während die Hühner in *einer* Stunde, auf 1 Kilogramm des Thieres berechnet, 1 bis 1,6 Grm. Sauerstoff verzehren, verbrauchen die kleinen Thiere 9,6—14,1 Grm., oder: *fast zehnmal gröfsere Mengen.* Man sieht leicht ein, dafs es so seyn mufs, damit diese kleinen Thiere die gleiche Temperatur erhalten können, wie die gröfseren Vögel; die Abkühlung dieser kleinen Thiere ist der Kleinheit ihrer Masse halber weit beträchtlicher.

Versuche mit Amphibien.

I. *Versuche mit Fröschen und Erdsalamandern.* In dem Apparate Tafel II, Fig. 2 haben wir eine ziemlich grofse Anzahl von Versuchen über die Respiration der Frösche angestellt. Wir operirten bald mit gesunden Fröschen, bald mit solchen, deren Lungen ausgenommen waren, wobei soviel als möglich Blutverlust, welcher die Resultate beeinträchtigen konnte, vermieden wurde. H. Bernard, dessen Gewandtheit alle Physiologen kennen, vollzog diese Operation an den Fröschen eine Stunde bevor wir sie in den Apparat brachten.

Versuchs-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.			Unterschied des Drucks.	Verbrauchter Sauerstoff	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen	Grammen	Grammen
70	0,18	20,81	79,01	—	0,547	0,548	0,398
71	0,22	21,50	78,28	0,0	0,179	0,172	0,125
72	0,23	19,89	79,88	—	0,187	0,203	0,1476
73	0,32	19,80	79,88	0,0	0,184	0,190	0,138
74	0,30	19,65	80,05	— 3,2	0,174	0,183	0,133
75	0,26	19,82	79,92	0,0	0,1763	0,1720	0,1251
76	0,23	19,70	80,07	— 1,5	0,171	0,187	0,136
77	0,27	20,50	79,23	1,4	0,361	0,408	0,297

Vers.-Nummer.	Entbundener Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.		Temperatur C.
	Grammen	Verhältnifs		im Ganzen	auf 1 Kilogr. der Thiere	St.	M.	
70*	—0,0005	0,729	0,0009	0,0181	0,063	30	10	15°
71*	—0,0035	0,698	0,0020	0,0205	0,089	8	45	16°,6
72	0,000	0,786	0,0000	0,025	0,103	7	35	—
73	0,002	0,750	0,0108	0,0134	0,105	13	40	19°
74	0,0024	0,765	0,013	0,0087	0,047	20	—	17°
75	0,0009	0,709	0,0051	0,0088	0,063	20	—	17°
76	0,0018	0,795	0,0105	0,0075	0,066	22	40	21°
77	0,000	0,824	0,000	0,016	0,085	23	10	18°,4

*) In den mit * bezeichneten Versuchen wurde eine Absorption von Stickstoff beobachtet.

Bemerkungen. *Versuch 70.* Fünf Frösche, 287 Grm. schwer. *V. 71.* Fünf Frösche, 230 Grm. schwer. *V. 72.* Vier Frösche, 243 Grm. schwer. *V. 73.* Zwei Frösche, 127,5 Grm. schwer. *V. 74.* Zwei Frösche, 185 Grm. schwer, welchen man die Lungen ausgenommen hat. Sie leben beide beim Herausnehmen aus dem Apparat. *V. 75.* Zwei Frösche, 140 Grm. schwer. *V. 76.* Zwei Frösche, 115 Grm. schwer, ohne Lungen. *V. 77.* Neun Salamander, 189 Grm. schwer (13. October).

In den Versuchen mit Fröschen beobachten wir bald eine schwache Entwickelung, bald eine geringe Absorption von Stickstoff; es ist übrigens kaum dafür zu bürgen, weil man hier mit sehr kleinen Gasmengen operirt, wobei man nicht dieselbe Genauigkeit erwarten darf, wie bei den Versuchen mit Thieren von kräftiger Respiration.

Das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem verbrauchten Sauerstoff schwankte zwischen 0,7—0,8; es war für die Frösche mit Lungen dasselbe wie für Frösche ohne Lungen.

Das Gewicht des in *einer* Stunde von 1 Kilogramm der Thiere verzehrten Sauerstoffs war selbst bei den gesunden Fröschen sehr schwankend. Wahrscheinlich ist die Respiration dieser Thiere sehr unregelmäfsig und hängt viel von der Zeit ab, welche zwischen dem Momente ihres Fanges und der Anstellung des Versuchs verflossen ist, denn sie nehmen gefangen keine Nahrung. Es ist auch anzunehmen, dafs ihre Respiration in den verschiedenen Jahreszeiten sich nicht gleich bleibt. Die Respiration der Frösche ohne Lungen war nahezu ebenso thätig, wie die der gesunden Frösche, und die Verhältnisse der eingeathmeten und ausgeathmeten Gase blieben merklich die nämlichen. Dieses Resultat läfst annehmen, dafs die Respiration der Frösche vorzugsweise durch die Haut stattfindet, eine Ansicht, welche schon mehrere Physiologen, gestützt auf andere Versuche, aufgestellt haben.

Die Respiration der Salamander zeigt die gröfste Analogie mit der Respiration der Frösche; die in gleichen Zeiten ver-

zehrte Sauerstoffmenge ist nahezu die nämliche. Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs und dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff wurde bei den Salamandern etwas gröfser als bei den Fröschen gefunden.

II. *Versuche mit Eidechsen.* Wir haben einige Versuche über die Respiration der grünen Eidechse in dem kleinen Apparat (Taf. II, Fig. 2) angestellt. Wir erhielten dieselben im März von einem jungen Naturforscher, Hn. Bodement, welcher sich seit längerer Zeit mit Untersuchungen über die Entwickelung der Thiere beschäftigt. Sie waren noch erstarrt als wir sie erhielten, erwachten aber leicht, wenn man sie in die Sonne brachte. Der erste Versuch wurde den 21. März mit vollkommen erstarrten Eidechsen begonnen; sie erwachten nicht während der ganzen Dauer des Versuchs. Im zweiten Versuch waren die Thiere nicht vollkommen erstarrt, sie öffneten häufig die Augen und bewegten sich, wenn man sie anrührte. Der dritte Versuch wurde endlich den 15. Mai mit Thieren angestellt, die seit etwa einem Monat wach und mit Milch ernährt waren; sie waren sehr munter, besonders wenn man sie in die Sonne brachte.

Versuchs-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.			Unterschied des Drucks.	Verzehrter Sauerstoff.	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.
	Kohlensäure	Sauerstoff.	Stickstoff.	MM.	Grammen	Grammen	Grammen
78	0,00	11,75	88,25	— 1,15	0,2338	0,2358	0,1715
79	0,00	18,20	81,80	— 15,9	0,194	0,192	0,139
80	0,16	19,00	80,84	— 8,76	0,352	0,364	0,264

Vers.-Nummer.	Entbundener Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.		Temperatur C.
	Grammen	Verhältnifs		im Ganzen	auf 1 Kilogramm	St.	M.	
78	0,0545	0,733	0,233	0,001685	0,0246	138	45	7°,3
79	0,0057	0,717	0,0295	0,00271	0,0646	71	30	14°,8
80	0,0046	0,752	0,0130	0,0119	0,1916	29	40	23°,4

Bemerkungen. *V. 78.* Drei erstarrte Eidechsen, 68,5 Grm. schwer. *V. 79.* Zwei Eidechsen, 42 Grm. schwer. *V. 80.* Drei Eidechsen, 62 Grm. schwer. (15. Mai).

In V. 78 wurde eine enorme Stickstoffentwickelung beobachtet, welche 23 pC. des verzehrten Sauerstoffs betrug. Wir wagen es nicht, zu behaupten, dafs dieses nicht von einem Fehler im Versuch abhänge, der sich um so leichter einstellen konnte, da derselbe sechs ganze Tage bei geringem Sauerstoffverbrauch dauerte. Leider konnten wir ihn nicht wiederholen, da die Jahreszeit zu weit vorgerückt war, so dafs wir keine erstarrten Eidechsen uns verschaffen konnten. In V. 79 und 80 war die Stickstoffentwickelung gering. Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs und dem ganzen Sauerstoffverbrauch war in allen Versuchen merklich dasselbe. Die von den erstarrten Eidechsen verbrauchte Sauerstoffmenge war achtmal geringer, als bei den vollkommen erwachten. Auf gleiche Gewichte berechnet verzehren die Eidechsen zwei- bis dreimal mehr Sauerstoff als die Frösche.

Versuche über die Respiration der Insecten etc.

Unsere Versuche wurden in dem kleinen Apparate Taf. II, Fig. 2 mit Maikäfern, Seidenraupen und ihren Larven, sowie mit Regenwürmern angestellt.

Wir hatten uns vorgenommen, die Respiration der Seidenwürmer in den verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung genau zu untersuchen. H. Péligot, welcher sich mit der chemischen Untersuchung über die Ernährung und Entwickelung dieser Thiere beschäftigte, hatte uns einen Theil seiner Zucht übergeben. Leider trat mitten in unseren Versuchen (Juli 1848) eine sehr bedeutende Sterblichkeit plötzlich unter diesen Thieren ein: die meisten derjenigen, welche wir erhielten, starben plötzlich; dasselbe war mit denen der Fall, welche H. Péligot für seine eigenen Untersuchungen bestimmt hatte.

Die Respiration der Larven fand äufserst langsam statt, so dafs wir es nicht für nöthig hielten, ihnen zum Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs neuen zu liefern; wir haben den zur Absorption der Kohlensäure dienenden Apparat weggelassen und uns mit der Analyse der Luft begnügt, in welcher die Larven während einiger Stunden verweilt hatten.

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.			Verzehrter Sauerstoff.	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Aus- oder eingeathmeter Stickstoff.	Verhältnifs dieses Stickstoffs zum Sauerstoffverbrauch.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen.
	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff	Grammen	Grammen	Grammen	Grammen		
81	0,33	20,59	79,08	0,351	0,382	0,278	+ 0,0023	0,0066	0,0434
82	0,15	20,28	79,57	0,178	0,202	0,147	+ 0,0017	0,0095	0,0356
83	5,89	16,10	78,01	0,202	0,220	0,160	—0,0020	0,010	0,0357
84	4,10	16,51	79,39	0,201	0,225	0,163	+ 0,0003	0,0014	0,0268
85	7,95	14,42	77,63	0,203	0,207	0,150	—0,0027	0,0133	0,0468
86	6,31	15,62	78,07	0,197	0,209	0,152	—0,0024	0,0121	—
87	13,58	1,16	85,26	0,033	0,029	0,021	+ 0,0002	0,0075	0,0051
88	0,32	19,49	79,84	0,352	0,375	0,273	+ 0,0024	0,0068	0,01135

Bemerkungen. *V. 81.* Vierzig Maikäfer, 40,3 Grm. schwer. Versuchsdauer 8 St. 5 M. *V. 82.* Sieben und dreifsig Maikäfer, 37 Grm. schwer. Versuchsdauer 5 St. *V. 83.* Achtzehn Seidenwürmer, im Begriffe sich einzuspinnen, 42,5 Grm. schwer. Versuchsdauer 5 St. 40 M. *V. 84.* Achtzehn Seidenwürmer, 39 Grm., im Begriff sich einzuspinnen. Versuchsdauer 7 St. 50 M. *V. 85.* Zwei und vierzig Seidenwürmer (im dritten Alter), 40 Grm. schwer. Versuchsdauer 4 St. 20 M. *V. 86.* Ein und vierzig Seidenwürmer, 40 Grm. schwer. Versuchsdauer 5 St. 20 M. Zu Ende des Versuchs findet man 20 von ihnen todt (den 17. Juli 1847). Eine ähnliche Sterblichkeit fand an diesem Tage bei den nicht zum Versuch benutzten Seidenwürmern statt. *V. 87.* Fünf Larven von Seidenraupen, 21 Grm. schwer. Versuchsdauer 6 St. 30 M. Hierbei fand eine Depression des Quecksilbers von 48,0 MM. statt. *V. 88.* Regenwürmer, 112 Grm. schwer. Versuchsdauer 3 St. 5 M. Aufser den in der Tabelle angeführten Gasen enthielt die Luft zu Ende des Versuchs noch in 100 Thln. 0,20 Wasserstoff und 0,15 Sumpfgas.

In den beiden Versuchen mit den Maikäfern wurde eine geringe Stickstoffentwickelung beobachtet. Das Verhältnifs zwischen der Menge des Sauerstoffs in der Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff war in V. 81 : 0,791; in V. 82 : 0,825

und das Gewicht des in je einer Stunde von 1 Kilogramm der Insecten verzehrten Sauerstoffs betrug in V. 81 : 1,076 Grm., in V. 82 0,962 Grm. Die Respiration der Maikäfer verzehrt demnach für gleiche Gewichte nahezu ebensoviel Sauerstoff, wie die der Kaninchen, Hunde oder Hühner.

In den Versuchen mit den Seidenwürmern wurde bald eine geringe Entwickelung, bald eine kleine Absorption von Stickstoff beobachtet, die aber innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. Das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff ist :

V. 83.	V. 84.	V. 85.	V. 86.	V. 87.
0,792	0,814	0,739	0,772	0,639,

demnach geringer bei den Larven (V. 87) als bei den Raupen. Das Gewicht des in *einer* Stunde von 1 Kilogramm der Thiere verzehrten Sauerstoffs ist :

V. 83.	V. 84.	V. 85.	V. 87.
0,840	0,687	1,170	0,1013 Grm.

Dieser Verbrauch schwankt vermuthlich je nach den verschiedenen Epochen des Lebens dieser Thiere, denn man weifs, dafs ihre Ernährung sehr verschieden ist. In allen Fällen ist sie für gleiche Gewichte bei den Raupen eben so grofs, als bei den Säugethieren und den gröfseren Vögeln. Bei den Larven ist der Verbrauch an Sauerstoff nur etwa $\frac{1}{10}$ von dem der Raupen.

Die Respiration der Regenwürmer ist derjenigen der Frösche sehr ähnlich. Der Sauerstoffverbrauch und das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs ist nahezu den bei letzteren Thieren beobachteten gleich.

Respiration der Thiere in einer an Sauerstoff sehr reichen Atmosphäre.

In unseren Vorversuchen (S. 257) haben wir mehrmals eine an Sauerstoff weit reichere Luft als die atmosphärische Luft angewandt. Die Thiere schienen von dem grofsen Verhältnifs

an Sauerstoff keinen Nachtheil zu leiden; die Entwickelung von Stickstoff war dieselbe und der Sauerstoffverbrauch schien nicht merklich geändert zu werden. Wir beabsichtigten, die Respiration in dieser anomalen Atmosphäre mit gröfserer Sorgfalt zu untersuchen, besonders um zu erkennen, ob das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in der ausgeathmeten Kohlensäure und dem verbrauchten Sauerstoff sich ändere. Die Versuche wurden in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, nachdem die Luft in der Glocke, wie wir S. 262 beschrieben haben, zusammengesetzt worden war.

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Anfang			zu Ende des Versuchs.			Unterschied des Drucks.	Sauerstoffverbrauch.	Erzeugte Kohlensäure.
	Kohlens.	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen	Grammen
89	2,77	72,38	24,85	2,01	72,65	24,64*	+ 5,7	80,338	115,470
90	2,00	46,63	51,37	2,25	45,17	52,58	— 0,5	168,350	178,425
91	1,66	59,75	38,59	1,89	57,62	40,49	—17,0	147,454	152,359

Vers.-Nummer.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen		Versuchsdauer.		Temperatur C.
	Grammen	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers	auf 1 Kilogr. des Thiers.	St.	M.	
89	83,978	0,123	1,045	0,0015	3,394	0,876	23	40	23°
90	129,763	0,278	0,771	0,0016	8,016	1,248	21	—	20°
91	110,806	0,436	0,751	0,0029	6,507	1,025	22	40	26°

Bemerkungen. An der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung der Luft zu Anfang des Versuchs mufs eine kleine Correction angebracht werden, weil die zur Analyse herausgenommene Luft nothwendig durch Sauerstoff aus den Pipetten N ersetzt werden mufste. *V. 89.* Kaninchen D (dasselbe wie in V. 22, 23, 24), ist seit mehreren Tagen mit Brod gefüttert. Erhält in die Glocke 150 Grm. Brod, die es fast ganz frifst. Gewicht vor dem Versuch 3860, nach demselben 3890; Zunahme 30 Grm. *V. 90.* Hund A (derselbe wie in V. 27, 28 und 29). Ist mit rohem Fleisch gefüttert. Gewicht desselben 6420 Grm. *V. 91.* Der nämliche Hund A, mit Fleisch gefüttert, 6350 Grm. schwer.

*) Hierzu kommen noch 0,70 pC. Wasserstoff.

Die Respiration des Kaninchens D in normaler Luft wurde schon in den Versuchen 22, 23 und 24 bestimmt. In V. 22 war es mit Möhren gefüttert, in V. 23 nüchtern, in V. 24 hatte es Brod gefressen. V. 89 wurde in einer an Sauerstoff weit reicheren Luft als die Atmosphäre angestellt, und zwar 36 Stunden nach V. 24. Wir haben demnach V. 24 und V. 89 zu vergleichen, indem in ihnen die Ernährung dieselbe war und nur sehr verschiedene Verhältnisse der eingeathmeten Luft stattfanden.

In beiden Versuchen fand eine schwache Ausathmung von Stickstoff statt, welche im Verhältnifs zum verbrauchten Sauerstoff betrug: in V. 24 0,0033, in V. 89 0,0015 Grm. Der Sauerstoffverbrauch betrug pr. Stunde in V. 24 3,390, in V. 89 3,394 Grm. Er ist demnach *genau derselbe* und er wird durch die Zusammensetzung der Atmosphäre nicht beeinflufst. Das Verhältnifs zwischen dem Gewicht des Sauerstoffs in der Kohlensäure und der verbrauchten Sauerstoffmenge ist in V. 24 0,997 und in V. 89 1,045 Grm.; dieses Verhältnifs wurde demnach in der sauerstoffreicheren Atmosphäre etwas gröfser gefunden; es ist indessen wahrscheinlich, dafs diefs nicht von der Zusammensetzung der Luft herrührt, sondern vielmehr von dem Umstande, dafs das Thier längere Zeit mit der stärkmehlreichen Nahrung gefüttert worden war.

Die Versuche 90 und 91 wurden mit dem Hunde A angestellt, welcher, wie in den Versuchen 27, 28 und 29, mit Fleisch gefüttert worden war. In allen diesen Versuchen fand eine Stickstoffentwickelung statt, welche indessen in der sauerstoffreicheren Atmosphäre nicht verschieden ist von derjenigen in atmosphärischer Luft.

Der Sauerstoffverbrauch betrug pr. Stunde in V. 27 7,440, V. 28 8,196, V. 29 6,893, V. 90 8,016, V. 91 6,507 Grm.; er schwankte demnach in beiden Fällen zwischen nahezu denselben Grenzen.

Vergleicht man endlich das Verhältnifs des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs zu dem ganzen Sauerstoffverbrauch in diesen verschiedenen Umständen, so findet man es nahezu dasselbe.

Wir haben aufserdem einen Versuch mit dem in V. 65 und 66 benutzten Grünling in einer Luft angestellt, welche 96 Sauerstoff und 4 Stickstoff enthielt. Dieser Versuch dauerte 5 Stunden; der Vogel empfand nicht die mindeste Beschwerde und die verschiedenen Verhältnisse der Respiration waren die nämlichen, wie in V. 65 und 66.

Wir können demnach aus diesen Versuchen schliefsen, *dafs die Respiration der Thiere in keiner Weise durch die relative Menge von Sauerstoff, welche die eingeathmete Luft enthält, beeinflufst wird, vorausgesetzt, dafs diese Menge zur Erhaltung des Lebens hinreichend sey. In einer Luft, welche zwei- oder dreimal mehr Sauerstoff enthält, als unsere Atmosphäre, fühlen die Thiere keine Beschwerde und die Respirationsproducte sind genau dieselben, wie wenn die Thiere in normaler Luft athmen.*

Versuche über die Perspiration der Thiere in einer Luft, in welcher der Stickstoff der Atmosphäre grofsentheils durch Wasserstoff ersetzt ist.

Wir haben, um diese künstliche Luft zusammenzusetzen, einen Gasometer von etwa 120 Liter Inhalt mit einer Mischung von 79,0 Wasserstoff und 21,0 Sauerstoff gefüllt. Das Thier wurde in die Glocke gebracht und der Deckel *ef* (Taf. I, Fig. 2) an die untere Oeffnung *ab* gepafst, ohne jedoch die Bolzen anzuziehen. Durch die Röhre *rr'* liefs man nun rasch das Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in die Glocke strömen; der Ueberschufs des Gases entwich durch die zwischen dem Deckel *ef* und der Oeffnung *ab* enthaltenen Spalten. Als nur noch ein kleiner Theil des Gasgemenges in dem Gasometer enthalten war, zog man die Bolzen des Deckels an und brachte

den Rest des Gases in die Glocke, so dafs darin ein Ueberschufs an Druck stattfand. Man setzte jetzt die Kalipipetten in Bewegung und nahm mittelst des Manometers *a' b' c' d'* (Taf I, Fig. 1) etwas Gas in dem Momente heraus, in welchem das Manometer Gleichgewicht des Drucks mit dem der Atmosphäre anzeigte. Dieses Gas wurde analysirt und man nahm an, dafs die Zusammensetzung desselben diejenige der Luft zu Anfang des Versuchs darstelle.

Man brachte indessen eine kleine Correction an, indem man darauf Rücksicht nahm, dafs die zur Analyse entnommene Gasmenge durch eine entsprechende Menge von Sauerstoff aus den Sauerstoffpipetten ersetzt wurde. Hierauf wurde der Versuch auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

Vers.-Nummer.	Zusammensetzung der Luft zu Anfang				Zusammensetzung der Luft zu Ende des Versuchs.				Unterschied des Drucks.	Verbrauchter Sauerstoff.
	Kohlens.	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlens.	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	MM.	Grammen
92	1,52	55,16	28,87	14,45	2,49	53,29	27,51	16,71	+ 3,9	83,112
93	1,48	57,05	28,59	12,88	2,68	56,35	27,61	13,36	—0,7	82,087
94	Spur	77,03	21,86	1,11	0,37	75,82	21,57	2,24	—0,4	0,1830

Vers.-Nummer.	Erzeugte Kohlensäure.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Ausgeathmeter Stickstoff.	Verschwundener Wasserstoff.	Sauerstoff in der Kohlensäure.	Auf 1 G.-Thl. verbrauchten Sauerstoff entbundener Stickstoff.	Sauerstoffverbrauch pr. Stunde in Grammen	
	Grammen	Grammen	Grammen	Grammen	Verhältnifs		des ganzen Thiers	auf 1 Kilogr. des Thiers.
92	115,682	84,132	1,073	0,0518	1,012	0,0129	4,023	1,032
93	86,994	63,268	0,202	0,0235	0,771	0,0024	7,636	1,320
94	0,2157	0,1568	0,0035	—	0,857	0,0200	0,035	0,126

Bemerkungen. *Versuch 92.* Kaninchen D, bei Brodnahrung. Erhält in die Glocke 126 Grm. Brod, die es ganz verzehrt. Versuchsdauer 20 St. 40 M. T. 22°. Gewicht des Thiers vor dem Versuch 3927, nach demselben 3883; Abnahme 44 Grm. *V. 93.* Hund F, seit Beendigung von V. 38 14 Tage lang mit Fleisch gefüttert. Das Thier war wohl auf und spürte schon seit längerer Zeit keine Nachwehen von seiner früheren Behandlung. Versuchsdauer 10 St. 45 M. T. 22°. Gewicht vor dem Ver-

such 5845, nach demselben 5724; Abnahme 121 Grm. *V. 94.* Fünf Frösche, 280 Grm. schwer (November 1847). Dieser Versuch wurde in dem kleinen Apparat angestellt. Die Frösche waren beim Herausnehmen aus dem Apparat vollkommen munter und lebten noch lange Zeit darauf. Versuchsdauer 5 St. 13 M. T. 17°.

Das Kaninchen D war, bei Brodfütterung, nach einander zu dem Versuch 24 in normaler Luft, zu Versuch 89 in einer sauerstoffreichen Luft und endlich zu Versuch 92 in einer an Sauerstoff etwas reicheren Luft als die Atmosphäre, in welcher ein grofser Theil des Stickstoffs durch Wasserstoff ersetzt war, benutzt worden. Das Verhältnifs zwischen dem ausgeathmeten Stickstoff und dem verzehrten Sauerstoff war :

in V. 24 0,0033, in V. 89 0,0015, in V. 92 0,0129 Grm.

Die Stickstoffentwickelung war demnach in letzterem Falle beträchtlich gröfser; es ist aber leicht möglich, und selbst wahrscheinlich, dafs der gröfsere Theil des ausgeathmeten Stickstoffs von atmosphärischer Luft herrührt, die sich in den verschiedenen Höhlungen des Thieres befand und welche allmählig durch das, die neue Luft bildende Gas ersetzt wurde. Der Sauerstoffverbrauch in *einer* Stunde auf *ein* Kilogramm des Thiers betrug :

in V. 24 3,390, in V. 89 3,394, in V. 92 4,023 Grm.

Der Sauerstoffverbrauch war demnach in letzterem Falle beträchtlich gröfser, was wir dem gröfseren Erkältungsvermögen des Wasserstoffgases zuschreiben zu können glauben; das Thier ist genöthigt, um seine normale Temperatur zu erhalten, kräftiger zu athmen, als in gewöhnlicher Luft. Das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem ganzen Sauerstoffverbrauch schwankte nur wenig in diesen drei Versuchen.

Der Versuch 93 wurde mit dem Hund F angestellt, welcher während der 14 Tage nach V. 38 mit Fleisch gefüttert worden war. Wir können die Versuche 34 und 93 unter sich vergleichen, in welchen das Thier dasselbe Futter erhielt. Das

Verhältnifs zwischen dem Gewicht des ausgeathmeten Stickstoffs und dem Sauerstoffverbrauch war :

in V. 34 0,00066, in V. 93 0,00129.

Der Sauerstoffverbrauch in *einer* Stunde betrug :

in V. 34 6,673, in V. 93 7,636 Grm.

Der Verbrauch an Sauerstoff war demnach in einer wasserstoffreichen Atmosphäre weit bedeutender. Man kann hierfür die oben gegebene Erklärung annehmen : damit indessen diese Thatsache gehörig constatirt sey, müfste man die Versuche vervielfältigen, denn wir haben (S. 271) gesehen, dafs dieser Verbrauch bei demselben Individuum und einerlei Kost unter Umständen schwankt, die man unmöglich voraussehen oder bestimmen kann.

Das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch war in diesen beiden Versuchen merklich dasselbe.

Wir können die Versuche 70, 71, 72 mit Fröschen in normaler Luft mit dem zu derselben Zeit angestellten Versuch 94 vergleichen.

Wir kümmern uns nicht um den Stickstoff; wir fanden bald eine Ausathmung, bald eine Absorption desselben; beide waren aber sehr gering und nahezu gleich den Fehlern, welche bei Versuchen mit so kleinen Gasmengen stattzufinden pflegen.

Der Verbrauch an Sauerstoff in *einer* Stunde, auf 1 Kilogramm Frösche berechnet, war :

in V. 70 0,063, V. 71 0,089, V. 72 0,103, V. 94 0,126 Grm.

Er war demnach bedeutend gröfser in einer Luft, in welcher der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt war. Man wird bemerken, dafs dieser Verbrauch in den drei Versuchen mit gewöhnlicher Luft bedeutend wechselte.

Aus den vorstehenden Versuchen können wir folgende Schlüsse ziehen : *Die Respiration der Thiere geht in einer*

Luft, in welcher der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt ist, genau in gleicher Weise von statten, wie in atmosphärischer Luft. Nur der Verbrauch an Sauerstoff scheint größer zu seyn, was wahrscheinlich daher rührt, daß das Thier genöthigt ist, kräftiger zu athmen, um den größeren Wärmeverlust zu ersetzen, welchen es in Berührung mit Wasserstoff erleidet, weil dieses Gas ein stärkeres Erkältungsvermögen als Stickstoff besitzt. Zu Ende des Versuchs findet man fast die ganze Menge des in die Glocke gebrachten Wasserstoffs wieder; die kleine Menge dieses Gases, welche verschwand, trat wahrscheinlich in den Körper des Thieres und ersetzte den darin befindlichen Stickstoff; dieser Umstand vermehrt scheinbar die Ausathmung von Stickstoff und bewirkt eine entsprechende Verminderung in dem Wasserstoffgehalt. Es ist hiernach sehr wenig wahrscheinlich, daß Wasserstoff und Sauerstoff fähig sind, sich direct zur Bildung von Wasser zu vereinigen, wenn dieses Gemenge mit den Lungen in Berührung kommt; mehrere Physiologen haben bekanntlich diese Ansicht.

Versuche über die Menge von schwefelhaltigen Gasen und von Ammoniak, welche sich bei der Perspiration der Thiere entwickelt.

Wenn sich bei der Perspiration der Thiere schwefelhaltige Gase oder Ammoniak entwickeln, so werden diese von der Kalilauge der Pipetten C, C' oder von dem die innere Wand der Glocke befeuchtenden Wasser aufgenommen; wir haben es für nützlich gehalten zu untersuchen, ob die Menge derselben beträchtlich genug sey, um sie bei der Erscheinung in Rechnung ziehen zu müssen.

Zur Bestimmung der schwefelhaltigen Gase haben wir die Schwefelmenge bestimmt, welche in gleichen Gewichten der ursprünglichen und der zu einem Respirationsversuch benutzten Kalilauge enthalten war. In dieser Absicht setzten wir zu den

beiden Lösungen Wasser und kleine Mengen von chlorsaurem Kali; nachdem hierauf die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt war, sättigten wir sie mit Salzsäure; das sich entwickelnde Chlor führte den Schwefel in die Form von Schwefelsäure über, welche mittelst Chlorbarium gefällt wurde.

	V. 22.	V. 30.	V. 49.	
Ursprüngliche Kalilauge	92,20	93,12	97,32	Grm.
gab BaO, SO_3	0,064	0,072	0,052	„
Dieselbe nach Beendigung des Versuchs	92,80	93,75	97,42	„
gab BaO SO_3	0,066	0,075	0,054	„
Unterschied an BaO, SO_3	0,002	0,003	0,002	„

Die Kalilauge enthält demnach nach Beendigung eines Respirationsversuchs nicht merklich mehr Schwefel als vorher; die gefundenen Unterschiede sind zu gering, um ihnen Rechnung tragen zu können. Man kann hieraus schliefsen, *dafs die während der Perspiration der Thiere entbundene Menge schwefelhaltiger Gase äufserst gering ist.*

Zur Bestimmung des Ammoniaks haben wir besondere Versuche angestellt. Das Thier wurde in einen Kasten mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen gebracht. Zur einen Oeffnung trat die zur Unterhaltung der Respiration dienende Luft ein; durch die andere wurde die verdorbene Luft abgeleitet. Der Luftstrom wurde durch zwei Aspiratoren bewirkt, welche man nacheinander in Thätigkeit setzte. Die verdorbene Luft wurde durch Salzsäure, welche mit 1 oder 2 Decigrammen Platinchlorid versetzt war, geleitet. Damit diese Lösung wirksamer ihr Auflösungsvermögen auf das in der Luft enthaltene Ammoniak ausüben könne, liefs man das Gas in der Form kleiner Blasen durch eine grofse Zahl enger Röhren, welche in die Lösung tauchten, treten. Man leitete jedesmal 500 Grm. Luft durch und unterhielt hiermit die Respiration des Thiers während etwa 8 Stunden. Man verdampfte alsdann die saure Flüssigkeit im

Wasserbad und behandelte den Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether. Der Niederschlag wurde als Platinchloridammonium betrachtet; man konnte aber leicht erkennen, dafs er gröfstentheils aus Platinchlorür bestand, welches von der Reduction einer kleinen Menge des Platinchlorids herrührte. Die Menge des Platinsalmiaks entsprach:

in einem Versueh mit einem Hund . .	0,0052 Grm.	Ammoniak.
„ „ „ „ „ Kaninchen	0,0034 „	„
„ „ „ „ „ Huhn . .	0,0025 „	„

Diese Mengen sind äufserst klein und selbst unsicher; denn als wir einige Tage später einen Versuch anstellten, ohne ein Thier in den Kasten zu bringen, erhielten wir einen Niederschlag, der 0,0060 Grm. Ammoniak entsprach, mithin noch mehr als in den Versuchen mit Thieren.

Man kann hieraus schliefsen, dafs bei der Perspiration der Thiere nur äufserst geringe Mengen von Ammoniak gebildet werden.

Versuche über den Einflufs, welchen der Körper der Thiere bei den Perspirationserscheinungen ausübt.

In den vorhergehenden Versuchen haben wir die von dem ganzen Körper des Thiers bewirkte Perspiration untersucht; wir haben die vereinigten Wirkungen der Respiration durch die Lunge und der Perspiration durch die Haut bestimmt. Es war wichtig den Theil, welcher in der ganzen Erscheinung letzterer Wirkung angehört, zu bestimmen, da diese von der Mehrzahl der Physiologen für beträchtlich gehalten wird.

Zu diesem Zwecke haben wir zwei Reihen von Versuchen angestellt; in der ersten haben wir die Menge von Kohlensäure zu bestimmen gesucht, welche sich in einer gegebenen Zeit aus dem Körper eines Thieres entwickelt, das in einen luftdichten Sack so eingeschlossen ist, dafs nur der Kopf des Thieres sich in freier Luft befindet. Wir haben hierzu einen Sack von mit

Kautschuk überzogener Leinwand angewandt, der vollkommen luftdicht war. An der einen Seite hatte dieser Sack eine Oeffnung, durch welche man den Kopf des Thieres stecken konnte, worauf man denselben um seinen Hals zuschnürte und mit geschmolzenem Kautschuk schlofs. An der entgegengesetzten Seite war der Sack offen, so dafs man das Thier leicht hineinbringen konnte; an diese Oeffnung brachte man hierauf einen Deckel von Weifsblech an, welcher mit einer kleinen Tubulatur in der Mitte versehen war. Die Luft ging, bevor sie in den Sack trat, durch eine lange Uförmige, mit kalibefeuchtetem Bimsstein gefüllte Röhre, worin sie von Kohlensäure befreit wurde. Beim Heraustreten aus dem Sack durchstrich sie: 1) eine mit schwefelsäurebefeuchtetem Bimsstein gefüllte Röhre, worin sie von Wasser befreit wurde, 2) zwei Uförmige Röhren mit kalihaltigem Bimsstein, welcher die gebildete Kohlensäure absorbirte, 3) eine Röhre mit schwefelsäurebefeuchtetem Bimsstein, welcher die von der Kalilauge abgegebene, geringe Wassermenge wegnahm.

Die Gewichtszunahme der drei letzten Röhren ergab die, in Berührung mit dem Körper des Thiers gebildete und die aus dem Darmkanal entwichene Kohlensäure.

V. 95. Huhn, 1940 Grm. schwer; Versuchsdauer 8 St. 40 M. Gewicht der gebildeten Kohlensäure 0,336 Grm.

Während derselben Zeit würde das Huhn durch seine ganze Perspiration 18,62 Grm. Kohlensäure erzeugt haben. Das Gewicht der durch die Haut und den Darmkanal entwichenen Kohlensäure beträgt demnach nur 0,018 von der bei der ganzen Perspiration gebildeten Menge.

V. 96. Dasselbe Huhn. Versuchsdauer 7 St. 30 M. Gewicht der gebildeten Kohlensäure 0,076 Grm.

Die ganze Perspiration würde in der gleichen Zeit 16,13 Grm. Kohlensäure geliefert haben; durch die Haut und den Darmkanal sind also nur 0,0047 der ganzen Kohlensäuremenge

entwichen. Dieses Verhältniſs ist weit kleiner als in V. 95, weſshalb es wahrscheinlich ist, daſs der gröſsere Theil dieser Kohlensäure aus dem Darmkanal stammt.

V. 97. Dasselbe Huhn. Versuchsdauer 8 St. 45 M. Gewicht der gebildeten Kohlensäure 0,164; in gleicher Zeit würde die ganze Perspiration 18,70 Grm. geliefert haben; Verhältniſs beider 0,0087.

	V. 98 (Kaninchen)	V. 99 (Dasselbe)	V. 100 (Hund)	V. 101 (Derselbe)
Gewicht des Thiers . .	2425 Grm.	2425 Grm.	4159 Grm.	4159 Grm.
Versuchsdauer	8,25 St.	7,75 St.	7,83 St.	8,50 St.
Kohlensäure	0,358 Grm.	0,197 Grm.	0,136 Grm.	0,176 Grm.
Kohlensäure; ganze Menge	20,63 „	19,38 „	39,15 „	42,50 „
Verhältniſs beider . .	0,0173	0,0102	0,0035	0,0041

Diese Versuche zeigen, *daſs bei Säugethieren und Vögeln die von der Oberfläche des Körpers herkommende und aus dem Darmkanal entweichende Kohlensäuremenge immer sehr gering ist und daſs sie sich selten auf $\frac{1}{50}$ der von der Respiration durch die Lunge gelieferten Menge erhebt.*

Wir haben hierauf eine zweite Versuchsreihe angestellt, in welcher wir den Körper des Thieres während 8 Stunden in einem Sack eingeschlossen lieſsen, ohne die Luft zu erneuern; man analysirte hierauf die in Berührung mit dem Körper des Thieres gewesene Luft:

	Versuchsdauer	Zusammensetzung der Luft		
		Kohlens.	Sauerst.	Stickst.
V. 102. Huhn [von V. 95]	8 St	0,27	20,76	78,97
V. 103. Kaninchen [v. V. 98]	8 St.	0,36	20,55	79,09
V. 104. Hund [von V. 100]	8 St. 10 M.	0,29	20,67	79,04.

Die Luft hat demnach in diesen Versuchen nur eine sehr geringe Veränderung erlitten und doch war der Körper nur mit etwa 4—5 Liter Luft in Berührung. Man fand in derselben nur unbestimmbare Mengen von Wasserstoff. Wenn man an-

nimmt, dafs die Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet wurde und dafs der Stickstoff unverändert blieb, so sieht man, dafs kein Sauerstoff zur Bildung anderer Producte aufser Kohlensäure verwendet wurde, denn man findet, wenn man den freien Sauerstoff zu dem in der Kohlensäure enthaltenen addirt, fast genau die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Man kann indessen auch annehmen, dafs einfach eine Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff stattfand und dafs der Sauerstoff unverändert geblieben ist; die Luft würde auch hiernach zu Ende des Versuchs weniger Sauerstoff als die atmosphärische Luft enthalten. Um diese Frage zu entscheiden, müfste man die Versuche in einem nicht ausdehnbaren Raum von genau constanter Temperatur anstellen.

Wie dem aber auch sey, wir können mit Sicherheit aus vorstehenden Versuchen schliefsen, *dafs die, durch die Hautperspiration und die Exhalationen des Darmkanals hervorgebrachten Effecte, bei den warmblütigen Thieren so gering sind, dafs alle aus unseren Versuchen über die ganze Perspiration hergeleiteten Folgerungen sich auf die Respiration durch die Lunge anwenden lassen.*

Man darf diesen Schlufs nicht auf die kaltblütigen Thiere ausdehnen; es ist wahrscheinlich, dafs bei letzteren die Haut eine weit gröfsere Rolle bei der ganzen Erscheinung spielt. Die vergleichenden Versuche (S. 295) über die Respiration gesunder Frösche und solcher, denen man die Lungen ausgenommen hatte, scheinen diefs deutlich zu zeigen.

Allgemeine Schlüsse.

Wir werden aus unserer Arbeit folgende Schlüsse ziehen.

I. *Warmblütige Thiere, Säugethiere und Vögel.*

1) Wenn diese Thiere ihre gewöhnliche Kost erhalten, so entwickeln sie immer Stickstoff, aber die Menge dieses Gases

ist stets sehr klein: sie steigt nicht bis auf 2 pC. von dem Gewicht des verzehrten Sauerstoffs und ist am häufigsten kleiner als 1 pC.

2) Wenn die Thiere nüchtern sind, so absorbiren sie häufig Stickstoff, dessen Menge zwischen denselben Grenzen schwankt, wie die Menge des von den Thieren bei gewöhnlicher Kost ausgeathmeten Stickstoffs. Die Absorption von Stickstoff wurde bei den nüchternen Vögeln fast immer beobachtet, bei den Säugethieren nur sehr selten.

3) Wenn ein Thier, nachdem es mehrere Tage gehungert hat, eine von seiner gewöhnlichen Kost sehr abweichende Nahrung erhält, so absorbirt es häufig noch während einiger Zeit Stickstoff, wahrscheinlich so lange, bis es sich an seine neue Kost gewöhnt hat; hierauf tritt wieder der gewöhnliche Fall ein: das Thier entwickelt Stickstoff. Diese Thatsache wurde nur an Hühnern nachgewiesen, welche nach mehrtägigem Hungern die Körnernahrung mit Fleischkost verwechselten.

4) Wenn ein Thier in Folge seiner Fütterung, oder vielleicht auch aus anderen Ursachen, leidend wird, so absorbirt es gleichfalls Stickstoff. Diese Stickstoffaufnahme wurde in den Versuchen mit einer kranken Ente, welche kurze Zeit darauf starb, constant beobachtet.

Diese abwechselnde Entwickelung und Absorption von Stickstoff, welche ein Thier bei verschiedener Kost zeigt, unterstützt die Ansicht von Edwards, daſs während der Respiration gleichzeitig eine Entwickelung und eine Aufnahme von Stickstoff stattfinde, so daſs man nur die Resultate dieser beiden entgegengesetzten Wirkungen wahrnehme.

5) Das Verhältniſs zwischen der in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffmenge und dem ganzen Sauerstoffverbrauch scheint mehr von der Natur der Nahrung, als von der Klasse, zu welcher das Thier gehört, abzuhängen. Dieses Verhältniſs ist gröſser, wenn die Thiere sich von Körnerfrüchten nähren

und übersteigt alsdann häufig die Einheit (V. 50 und 92). Bei ausschliefslicher Fleischkost ist dieses Verhältnifs geringer und schwankt zwischen 0,62 und 0,80. Bei Fütterung mit Kräutern stellt sich dasselbe im Allgemeinen zwischen den bei Fleischkost und den bei Brodnahrung gefundenen heraus.

6) Dieses Verhältnifs ist bei Thieren derselben Species bei vollkommen gleicher Kost nahezu constant, was bei Hunden leicht nachzuweisen ist; dasselbe schwankt aber beträchtlich bei Thieren derselben Species und auch bei demselben Thier, bei einerlei Nahrung, im Falle man die Fütterung nicht regeln kann, wie bei den Hühnern.

7) Wenn die Thiere nüchtern sind, ist das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch nahezu das nämliche, welches man bei demselben Thiere bei Fleischkost beobachtet; im Allgemeinen ist dasselbe übrigens ein wenig geringer. Das Thier liefert, wenn es fastet, der Respiration nur seine eigene Körpersubstanz, welche von derselben Natur ist, wie das Fleisch, welches bei Fleischkost verzehrt wird. Alle warmblütigen Thiere zeigen demnach im nüchternen Zustande die Respiration der Fleischfresser.

8) Das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch wechselt bei demselben Thier von 0,62 bis 1,04, je nach der Kost, die es erhält. Es ist demnach weit davon entfernt, constant zu seyn, wie es die Theorie von Valentin und Brunner (S. 100) voraussetzt; diese einzige Thatsache ist hinreichend, die Unrichtigkeit dieser Theorie nachzuweisen.

Lavoisier hatte zu zeigen gesucht, dafs die von einem Thier in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärmemenge genau derjenigen gleich sey, welche der Kohlenstoff in der erzeugten Kohlensäure und der Wasserstoff, welcher mit der verschwundenen Sauerstoffmenge sich zu Wasser verbunden hätte, bei

lebhafter Verbrennung im Sauerstoff liefern würde. Diese Theorie der thierischen Wärme wurde allgemein angenommen und auch heute noch bekennt sich eine grofse Anzahl Gelehrter zu ihr.

Wir bezweifeln nicht, dafs die thierische Wärme *gänzlich* durch die chemischen Vorgänge in dem Organismus hervorgebracht werde; wir glauben aber, dafs die Erscheinung viel zu verwickelt ist, als dafs es möglich sey, sie nach der verzehrten Sauerstoffmenge zu berechnen. Die durch die Respiration verbrannten Substanzen bestehen im Allgemeinen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und einer häufig bedeutenden Menge von Sauerstoff. Wenn diese durch die Respiration vollständig zerstört werden, so wird der darin enthaltene Sauerstoff zur Bildung von Wasser und Kohlensäure beitragen und die alsdann entwickelte Wärme ist nothwendig verschieden von der Menge, welche der freie Kohlenstoff und Wasserstoff bei ihrer Verbrennung liefern würden. Diese Substanzen werden ferner nicht vollständig zerstört, ein Theil derselben verwandelt sich in andere Substanzen, welche in dem Organismus eine besondere Rolle spielen, oder die in den Excrementen in einem sehr oxydirten Zustande (Harnsäure, Harnstoff) austreten. In allen diesen Umsetzungen und bei der in den Organen stattfindenden Assimilation findet nun eine Entwickelung oder eine Absorption von Wärme statt; aber die Erscheinungen sind offenbar von so verwickelter Natur, dafs es wenig wahrscheinlich ist, man werde jemals dieselben der Rechnung unterwerfen können.

Die von einem Thiere entwickelte Wärmemenge, wie sie Lavoisier, Dulong und Despretz in ihren Versuchen fanden, stimmt demnach nur zufällig nahezu mit der Wärmemenge überein, welche durch Verbrennen des in der Kohlensäure enthaltenen Kohlenstoffs und des Wasserstoffs entstehen würde, dessen Menge man durch eine *willkührliche* Hypothese bestimmte, indem man annahm, dafs der nicht wieder in der Form von Kohlensäure erhaltene Theil des verzehrten Sauerstoffs zur

Umwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser gedient habe. Man kann sich auf die in den angeführten Versuchen gefundenen Zahlenresultate nicht stützen, denn es ist nicht zu bezweifeln, dafs die Menge Kohlensäure viel zu klein gefunden wurde. Wir finden in unsern Versuchen häufig, besonders bei den mit gewöhnlicher Nahrung gefütterten Hühnern, in der entwickelten Kohlensäure mehr Sauerstoff, als wir ihnen zur Respiration geliefert haben. Diese Thatsache zeigt für sich die Unrichtigkeit dieser Hypothesen und überhebt uns dieselben weitläufiger zu discutiren.

10) Die von demselben Thier in gleichen Zeiten verzehrten Sauerstoffmengen wechseln bedeutend, je nach den verschiedenen Perioden der Verdauung, dem Zustande der Bewegung und nach einer Menge von Umständen, die sich unmöglich genau angeben lassen. Bei Thieren derselben Species wird, für gleiche Gewichte, von den jungen Thieren mehr Sauerstoff verzehrt, als von den ausgewachsenen; mehr von den magern, aber sonst gesunden, als von den sehr fetten Thieren.

11) Der Sauerstoffverbrauch für gleiche Zeitdauer und gleiche Gewichte der Thiere derselben Klasse ist sehr wechselnd, je nach der absoluten Gröfse der Thiere. So ist derselbe zehnmal gröfser bei den kleinen Vögeln, Sperlingen und Grünfinken, als bei den Hühnern. Da diese verschiedenen Arten dieselbe Temperatur besitzen und die kleineren verhältnifsmäfsig eine weit gröfsere Oberfläche der umgebenden Luft darbieten, so erleiden sie eine gröfsere Abkühlung und die Wärmequellen müssen aus diesem Grunde stärker wirken, die Respiration mufs thätiger seyn.

12) Die warmblütigen Thiere entwickeln bei der Respiration nur unendlich kleine, fast unbestimmbare Mengen von Ammoniak und schwefelhaltigen Gasen.

II. *Winterschlafende Säugethiere.*

13) Die Respiration der vollkommen erwachten und gut sich nährenden Murmelthiere zeigt keine Besonderheiten; sie gleicht derjenigen anderer Säugethiere bei ähnlicher Kost. Für die Murmelthiere im Zustande des Winterschlafs ist dagegen die Respiration sehr verschieden: häufig findet eine Absorption von Stickstoff statt, und das Verhältnifs der in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffmenge zu dem geringen Sauerstoffverbrauch ist weit kleiner und beträgt zuweilen nur 0,4. Da das Gewicht des zur Bildung nicht gasförmiger Producte verwendeten Sauerstoffs gröfser ist, als das der entbundenen Kohlensäure; da andererseits das Thier durch Ausdünstung wenig Wasser verliert, weil seine Temperatur nur wenig die der Umgebung übersteigt: so ergiebt sich daraus, *dafs das Murmelthier durch seine blofse Respiration merklich an Gewicht zunimmt.* Aber diese Zunahme findet nicht fortwährend statt, weil von Zeit zu Zeit das Thier Harn läfst.

14) Der Sauerstoffverbrauch ist bei den erstarrten Murmelthieren sehr gering; er beträgt häufig nur $\frac{1}{30}$ der Menge, welche die wachenden Murmelthiere verzehren; es ist möglich, dafs dieser Verbrauch noch viel geringer wird, wenn diese Thiere einer weit niederern Temperatur, als in unseren Versuchen, ausgesetzt werden.

15) In dem Momente des Erwachens wird die Respiration der Murmelthiere äufserst thätig und in dieser Periode verzehren sie weit mehr Sauerstoff, als wenn sie vollständig wach sind. Ihre Temperatur steigt rasch und ihre Glieder kommen nacheinander aus dem Zustande der Erstarrung.

16) Die erstarrten Murmelthiere können lange Zeit ohne Nachtheil in einer sauerstoffarmen Luft leben, in welcher nach einigen Augenblicken ein wachendes Murmelthier erstickt. Diese Thiere scheinen nicht nach eigenem Willen aus dem wachen in den schlafenden Zustand übergehen zu können.

III. *Kaltblütige Thiere.*

17) Die Amphibien verzehren, auf gleiche Gewichte berechnet, viel weniger Sauerstoff bei der Respiration, als die warmblütigen Thiere; aber in Hinsicht der Natur und der Verhältnisse der absorbirten und entwickelten Gase weichen beide nur wenig von einander ab. Unsere Versuche ergaben bald eine kleine Absorption von Stickstoff, bald eine geringe Entwickelung dieses Gases; man kann sich indessen nicht darauf verlassen, weil die numerischen Bestimmungen sich nicht mehr mit der Genauigkeit, wie bei den warmblütigen Thieren, wegen der geringen Gröfse der Respiration ausführen lassen.

18) Die Frösche, welchen man die Lungen herausgenommen hat, fahren nahezu mit derselben Stärke zu athmen fort, wie die gesunden; sie leben häufig noch mehrere Tage lang und die Verhältnisse der absorbirten und entwickelten Gase, welche man bei denselben beobachtet, weichen wenig von denen gesunder Frösche ab. Diese Thatsache scheint zu zeigen, dafs die Respiration der Frösche hauptsächlich durch die Haut stattfindet. Es wäre indessen noch nöthig, diefs durch directe Versuche zu zeigen.

19) Die Respiration der Regenwürmer ist derjenigen der Frösche sehr ähnlich, sowohl hinsichtlich der von gleichen Gewichten dieser Thiere verzehrten Sauerstoffmenge, als auch in Betreff des Verhältnisses zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem ganzen verbrauchten Sauerstoff.

20) Die Respiration der Insecten, wie der Maikäfer und Seidenraupen, ist weit kräftiger, als die der Reptilien; gleiche Gewichte derselben verbrauchen nahezu ebensoviel Sauerstoff als die Säugethiere, mit welchen wir Versuche angestellt haben. Dieser grofse Sauerstoffverbrauch steht mit der grofsen Menge von Nahrung in Beziehung, welche diese Thiere geniefsen; und dafs ihre Temperatur sich nicht mehr über die der Umgebung erhebt, rührt daher, dafs sie eine geringe Masse besitzen und

im Allgemeinen eine sehr grofse Oberfläche und eine feuchte Haut der Einwirkung der Luft darbieten. Wir müssen ferner bemerken, dafs wir hier die Respiration der Insecten mit derjenigen von Säugethieren vergleichen, welche eine zweitausend bis zehntausendmal gröfsere Masse besitzen, und dafs wir gesehen haben (S. 294), wie die Respiration sehr kleiner Thiere unvergleichbar thätiger ist, als die sehr grofser Thiere der nämlichen Klasse. Ein Thermometer zeigte mitten in einer grofsen Anzahl von Maikäfern, welche in einen durchbrochenen Sack eingeschlossen waren, eine um 2° höhere Temperatur, als die der umgebenden Luft.

IV. *Thiere verschiedener Klassen.*

21) Die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen zeigt in einer zwei- bis dreimal mehr Sauerstoff als die Atmosphäre enthaltenden Luft keinen Unterschied von der Respiration in unserer Atmosphäre. Der Sauerstoffverbrauch ist der nämliche; das Verhältnifs zwischen dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem ganzen Sauerstoffverbrauch zeigt keine merkliche Verschiedenheit; die Menge des ausgeathmeten Stickstoffs ist gleich grofs; endlich scheinen die Thiere nicht zu bemerken, dafs sie sich in einer von ihrer gewöhnlichen Atmosphäre verschiedenen Luft befinden.

22) Auch die Respiration der Thiere in einer Luft, in welcher der Stickstoff unserer Atmosphäre grofsentheils durch Wasserstoff ersetzt ist, weicht nur sehr wenig von derjenigen in normaler Luft ab. Man bemerkt nur einen gröfseren Sauerstoffverbrauch; wir schrieben diefs einer gröfseren Thätigkeit zu, welche die Respiration zur Ausgleichung der durch Wasserstoff bewirkten gröfseren Abkühlung annehmen mufs.

Wir sind weit entfernt zu behaupten, dafs unsere Arbeit ein vollständiges Studium der Respirationserscheinungen darbiete;

wir werden uns glücklich schätzen, wenn es uns gelungen ist, die Hauptthatsachen festzustellen und wenn unsere Methoden den Physiologen, welche durch specielle Kenntnisse geeigneter sind diese Untersuchungen auszudehnen, von einigem Nutzen seyn können.

Wir haben die Thiere soviel als möglich unter die Bedingungen ihres gewöhnlichen Lebens zu bringen gesucht: wir glauben, dafs uns dieses gelungen ist. Vielleicht wird man uns indessen vorhalten, dafs es nicht genüge, die erzeugte Kohlensäure wegzunehmen und den verbrauchten Sauerstoff zu ersetzen; man müfste auch die aus dem Thierkörper entwickelten Miasmen entfernen, welchen man im Allgemeinen einen sehr schädlichen Einflufs auf die Gesundheit der Thiere zuschreibt, obgleich ihre Menge zu gering ist, um durch die chemische Analyse sich nachweisen zu lassen. Wir glauben, ohne die Existenz dieser Miasmen zu läugnen, dafs man ihren Einflufs sehr übertreibt. So hält man während des Winters die Schaafe in Ställen, welche in vielen Ländern soviel als möglich verschlossen gehalten werden. Wenn man des Morgens eintritt, ist die Luft so stinkend, dafs ein daran nicht gewöhnter Mensch nicht einige Minuten darin sich aufhalten kann, ohne davon angegriffen zu werden; und doch scheinen die Thiere keine nachtheiligen Wirkungen davon zu verspüren. Wir können aufserdem mittheilen, dafs in keinem Versuch, in welchem ein Thier ein passendes Futter erhielt, wir an ihm Zeichen von Uebelbefinden bemerken konnten, selbst nicht nach mehrtägigem Aufenthalt; es verzehrte sein Futter mit demselben Appetit wie in freier Luft, und nahm beim Herausnehmen aus dem Apparat sogleich seine früheren Gewohnheiten an. Dasselbe Thier diente häufig zu vielen Versuchen, ohne dafs seine Gesundheit angegriffen schien; einige der Thiere, mit welchen wir operirten, lebten noch einige Jahre darauf.

Man wird in unserer Arbeit zwei bedauernswerthe Lücken bemerken: es fehlen Versuche über die Respiration der Fische und Versuche über die Respiration des Menschen. Wir haben keine Versuche mit Fischen angestellt, weil wir wufsten, dafs Hr. Valenciennes mit dieser Untersuchung sich beschäftigte; was die Respiration des Menschen betrifft, so hatten wir die Absicht, uns damit speciell zu beschäftigen. Wir hatten die Absicht, sie nicht allein an dem gesunden Menschen zu studiren, sondern auch an Individuen in verschiedenen Krankheitszuständen und wir hofften für dieses wichtige Studium einen der geschickten Aerzte an den grofsen Hospitälern von Paris als Theilnehmer zu gewinnen. Leider erforderte der neue Apparat, dessen wir uns hierbei hätten bedienen müssen, weit gröfsere Summen, als wir aufwenden konnten, und wir wurden genöthigt auf unser Vorhaben zu verzichten.

Das Studium der Respiration des Menschen in verschiedenen pathologischen Zuständen scheint uns einer der würdigsten Gegenstände zur Untersuchung für die Männer, welche sich der Heilkunst widmen; sie kann eine schätzbare Diagnose für eine grofse Zahl von Krankheiten abgeben und die Umwälzungen deutlicher machen, welche in dem Organismus vorkommen. Die in den letzten Jahren durch Einathmen von Aether und Chloroform erhaltenen schönen Resultate, Beweise der Schnelligkeit, mit welcher die Absorption durch die Lunge stattfindet, lassen vorhersehen, dafs man dahin kommen wird, gasförmige Arzneimittel mit Vortheil anzuwenden, deren Wirkung in kleiner Dosis, aber längere Zeit fortgesetzt, in der Behandlung vieler Krankheiten wirksam seyn kann, welche den gewöhnlichen Heilmitteln widerstanden. Unsere Wünsche würden erfüllt seyn, wenn unsere Arbeit diese, für die Menschheit vielleicht sehr wichtigen, Untersuchungen hervorrufen würde.

Ueber eine neue, aus dem Muskelfleische gewonnene Zuckerart;

von Prof. Dr. *Scherer*.

Wenn nach der von mir im 69. Bd. dieser Annalen S. 196 angegebenen Weise, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Kreatin-Mutterlauge, der Baryt sämmtlich gefällt und abfiltrirt, das Filtrat aber der Destillation zur Gewinnung der flüchtigen Säuren unterworfen worden ist, so können aus dem Destillationsrückstande durch öfter wiederholtes Schütteln mit Aether die letzten Antheile der flüchtigen Säuren, sowie sämmtliche freie Milchsäure gewonnen werden. Schüttelt man den Aether, der mit Säuren beladen ist, mit einer alkalischen Lauge (Natronlauge habe ich dazu angewendet), so läfst sich dieselbe Aethermenge stets wieder aufs Neue gebrauchen. Hat man nach dieser Methode die freien Säuren entfernt und versetzt die zurückbleibende Flüssigkeit allmählig mit so viel starkem Weingeist, bis sie sich trübt und läfst dann ruhig stehen, so krystallisirt nach und nach fast sämmtliches Kali an Schwefelsäure gebunden heraus. Versetzt man fortwährend mit neuen Mengen von Alkohol, so bemerkt man bald neben den Krystallen des schwefelsauren Kali's eine andere Krystallform auftreten, die mit der des natürlichen Gypses grofse Aehnlichkeit besitzt. Giefst man zuletzt die Mutterlauge von diesen gemischten Krystallen ab und legt dieselben auf mehrfach zusammengelegtes Filtrirpapier, so lassen sich die beiderseitigen Krystalle ziemlich gut von einander trennen. Ebenso gelingt es durch Behandlung mit wenig warmem Wasser die leichter löslichen gypsähnlichen Krystalle von denen des schwefelsauren Kali's zu sondern. Die filtrirte und erkaltete Auflösung liefert diesen in ausgezeichnet schönen Krystallen anschiefsenden Körper dann schon ziemlich rein und die Mutterlauge der Krystalle liefert fast bis zum

letzten Tropfen fortwährend neue Mengen desselben. Durch Erhitzung auf einem Platinspatel überzeugt man sich leicht, dafs derselbe organischer Natur ist, und hat man denselben durch einigemaliges Auflösen in möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt, so verbrennt er am Ende, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, ziemlich leicht.

Die meistens blumenkohlartig gruppirten, bisweilen auch einzeln anschiefsenden und dann 3 bis 4 Linien langen Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an. Die Grundgestalt scheint (nach den von Herrn Prof. Rumpf damit vorgenommenen Bestimmungen) ein klinorectanguläres Prisma zu seyn, welches durch Abstumpfung der längeren Endkanten, sowie der Seitenkanten auf den End- und schmalen Seitenflächen zugeschärft wird. Zu dieser Modification gesellt sich ein hinteres Klinodoma, welches auch beim Gyps, jedoch selten deutlich, meistens abgerundet sich darstellt.

In trockner Zimmerluft werden die Krystalle nach kurzer Zeit matt, undurchsichtig und weifs, durch Verlust von Krystallwasser. Noch vollständiger geschieht dieses unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, wobei sie, gleichwie im Wasserbade, bei 100° C. ihr sämmtliches Krystallwasser mit 16,6 bis 17 pC. verlieren. Man kann sie nach dem Trocknen im Wasserbade bis 110°, 120°, ja selbst bis 210° erhitzen, ohne dafs sie dabei das Geringste mehr an Gewicht verlieren, oder sich überhaupt verändern. Erst bei einer 210° C. übersteigenden Temperatur fangen sie an zu schmelzen und zerfliefsen zu einer klaren Flüssigkeit. Läfst man die geschmolzene Masse rasch erkalten, so krystallisirt sie in spiefsigen Krystallen; beim langsamen Erkalten dagegen wird sie zu einer hornartigen amorphen Masse. In beiden Fällen haben sie an Gewicht nicht das Geringste verloren; und löst man sie in Wasser, so krystallisiren sie ohne Veränderung in der ursprünglichen Form heraus.

Erst bei noch stärkerem Erhitzen fängt die geschmolzene Masse an Gas zu entwickeln, sie bläht sich auf und die entweichenden Dämpfe brennen mit einer blafsblauen, wenig leuchtenden Flamme. Erhitzt man fort, so verkohlt sich die Masse und brennt nun beim Entzünden hellleuchtend. Der kohlige Rückstand läfst sich hierauf mit gröfster Leichtigkeit über einer einfachen Spirituslampe vollends verbrennen.

I. 0,848 Grm. der lufttrocknen, aber noch unverwitterten Krystalle verloren unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet 0,138 Wasser; hierauf im Wasserbade bei 100° C. noch 0,003. Folglich 16,62 pC.

II. 0,476 Grm. verl. im Wasserbade 0,088 Wasser = 16,91 pC.

III. 1,091 „ „ 0,188 = 17,23 pC. Wasser.

IV. 0,932 „ „ 0,155 = 16,63 „ „

Im Mittel 16,84 pC. Wasser.

I. 0,363 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,536 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

II. 0,502 Grm. trockner Substanz lieferten ferner 0,734 Kohlensäure und 0,303 Wasser.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd sowohl, als eine solche mit Natronkalk ergab die vollständige Abwesenheit von Stickstoff. Schwefel konnte durch Schmelzen mit Salpeter und Aetzkali nicht entdeckt werden.

Der fragliche Körper enthält mithin in 100 Thln.: C = 75; H = 12,5.

	I.	II.
Kohlenstoff	40,247	40,000
Wasserstoff	6,672	6,720
Sauerstoff	53,081	53,280
	100,000	100,000,

eine Zusammensetzung, die vollkommen der des Milchzuckers, oder der Formel : C_{12} H_{12} O_{12} =

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,66
Sauerstoff	53,34
	100,00

entspricht.

Berechnet man dagegen obige beiden Analysen mit Hinzuziehung der verlorenen 16,84 pC. Wasser auf 100 Theile krystallisirter Substanz, so erhält man :

	I.	II.
Kohlenstoff	33,333	33,00
Wasserstoff	7,402	7,40
Sauerstoff	59,265	59,60
	100,000	100,00,

woraus die Formel: C_{12} H_{16} O_{16} sich ableitet, welche ergiebt, dafs der fragliche Körper bei 100° C. 4 Aeq. Wasser verliert. Die Formel : C_{12} H_{16} O_{16} giebt bei der Berechnung :

Koblenstoff	33,33
Wasserstoff	7,40
Sauerstoff	59,27
	100,00.

4 Aequiv. Wasser ergeben bei der Berechnung 16,6 pC. Wasser.

Es unterscheidet sich mithin dieser neue Körper von dem krystallisirten Traubenzucker der Zusammensetzung nach durch 2 Aeq. Wasser, welche er mehr besitzt, als jener.

Der Geschmack dieses interessanten Stoffes ist deutlich und schnell süfs. Er ist in Wasser leicht löslich; schwer in starkem Weingeist; unlöslich in Alkohol und Aether. Aus der kochenden weingeistigen Lösung krystallisirt er beim Erkalten fast vollständig in kleinen glänzenden cholesterinähnlichen Blättchen von Perlmutterglanz. Mit Salzsäure zur Trockne abgedampft, wird er nicht im geringsten verändert; ebenso nicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; concentrirte Schwefelsäure färbt

denselben beim Verdampfen im Sandbade bräunlich; kaustisches Kali, kaustischer Baryt, im verdünnten Zustande damit gekocht, bringen keine Veränderung hervor; entfernt man den Baryt durch Kohlensäure, oder das Kali durch Schwefelsäure, so erhält man unveränderte Krystalle des Körpers. Ganz concentrirte Kalilauge bringt keine Farbenveränderung beim Kochen hervor, wie dieses bei anderen Zuckerarten, und namentlich Traubenzucker, der Fall ist. Schwefelsaures Kupferoxyd und Kali geben in der Lösung der Krystalle einen durch Ueberschufs von Kali schnell sich wieder lösenden bläulichgrünen Niederschlag. Weder in der Kälte, noch beim Kochen findet dabei eine Reduction und Bildung von Kupferoxydul statt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein lichtblauer Niederschlag ab. Auch die Pettenkofer'sche Probe mittelst reiner Galle und Schwefelsäure ergab nicht die characteristische violette Färbung, sondern nur eine schmutzigrothe.

Es erhebt sich nun vor Allem die Frage: Ist dieser Körper der Gährung fähig, und welcher Gährung?

Die geringe, mir nach den beschriebenen Versuchen noch zu Gebot gebliebene Menge desselben erlaubte mir noch nicht, Experimente über diese Fragen in ausgedehnterem Mafsstabe anzustellen; doch habe ich hierüber bereits im Kleinen einige vorläufige Versuche angestellt, die Folgendes ergaben:

1) Eine Quantität von etwa 0,180 Grm. mit Hefe und Wasser der geeigneten Temperatur ausgesetzt, zeigte selbst nach 8tägigem Stehen keine Gährungserscheinungen. Aus der in Kalkwasser mündenden Gasleitungsröhre entwickelte sich keine Kohlensäure und als nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit von der Hefe abgegossen und einer vorsichtigen Destillation unterworfen wurde, konnte *keine Spur* von Weingeist in dem zuerst übergegangenen Destillate bemerkt werden. Beim Abdampfen des Retortenrückstandes krystallisirte fast die ganze Zuckermenge unverändert heraus.

2) Etwa 0,100 Grm. mit Käse, Kreide und Wasser versetzt und in geeignete Temperatur gestellt, zeigten nach kurzer Zeit schon Zersetzungsphänomene. Die Flüssigkeit nahm eine ziemlich starke Reaction auf gelösten Kalk an, es entwickelte sich Kohlensäure, und als nach 8 Tagen der Versuch beendigt wurde, ergaben sich in der Flüssigkeit Spuren von Milchsäure und ziemlich viel Buttersäure.

3) Etwa 80 Milligramm wurden mit einem zollgrofsen Stückchen Fleisch, das zuvor in kaltem Wasser ausgewaschen war, in eine Temperatur von 35° C. gebracht. Schon nach 24 Stunden war eine ziemlich starke saure Reaction eingetreten. Es wurde nun Kreide zugesetzt, worauf Kohlensäureentwickelung stattfand, und als nach Verlauf von 8 Tagen sich keine Gasentwickelung mehr wahrnehmen liefs, wurde die Flüssigkeit aufgekocht, filtrirt, mit Zinkchloridlösung versetzt und zur Krystallisation eingedampft. Sie ergab die unter dem Mikroscope deutlich an ihrer Krystallform erkennbaren Krystalle des milchsauren Zinkoxydes. Nebstdem konnte auch hier ein ziemlicher Kalkgehalt mit oxalsaurem Ammoniak vor dem Zinkchloridzusatze erkannt werden und mit Schwefelsäure und Alkohol in der Mutterlauge des milchsauren Zinks der Geruch des Buttersäureäthers.

Aus der oben mitgetheilten Zusammensetzung, aus der Unfähigkeit, unter den gewöhnlichen Bedingungen der geistigen Gährung zur unterliegen, aus der Fähigkeit, in Milchsäure überzugehen, geht die Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Milchzucker hervor, von dem er sich jedoch wesentlich durch die 4 Aeq. Wasser, sowie durch die Eigenschaft unterscheidet, das Kupferoxydhydrat nicht zu reduciren und die Pettenkofer'sche Reaction nicht zu geben. — Ich schlage für diesen Körper nach seinem ersten Fundorte den Namen „*Inosit*“ vor. Ich bin so eben mit Versuchen beschäftigt, die die Frage zum Zwecke haben, ob sich derselbe bei der Milchsäuregährung des Rohr-

zuckers als Zwischenproduct bildet, und werde seiner Zeit die Resultate derselben mittheilen.

Es könnte schliefslich noch die Frage aufgeworfen werden, ob dieser neue Körper als solcher schon in der Fleischflüssigkeit enthalten sey, oder sich aus irgend einem anderen stickstoffhaltigen Bestandtheil derselben erst durch Einwirkung der chemischen Agentien herausbilde. Unter letzteren wäre es insbesondere die Schwefelsäure, die diese Wirkung ausüben könnte. Obschon ich dieselbe nicht im Ueberschufs zusetzte, sondern nur in der zur Fällung des Barytes hinreichenden Menge, obschon endlich die Destillation der flüchtigen Säuren in der Art geschah, dafs fortwährend etwas destillirtes Wasser nachgegossen wurde, um die Masse nicht zu dick werden zu lassen, so werde ich doch diese Frage zum Gegenstande einer neuen Untersuchung machen und seiner Zeit das Resultat davon mittheilen.

Ueber einen im thierischen Organismus vorkommenden, dem Xanthicoxyd verwandten Körper;

von *Demselben.*

Von meinem Collegen, Herrn Prof. Kölliker, der bei seinen anatomisch - mikroscopischen Untersuchungen der Milz eine saure Reaction der Flüssigkeiten dieses Organes constant wahrgenommen hatte, veranlafst, habe ich die Untersuchung dieses für die Physiologie so wichtigen Organes insbesondere auf Milchsäure und die von mir in der Fleischflüssigkeit gefundenen flüchtigen Säuren vorgenommen. Die Untersuchungsweise geschah ganz in derselben Art, wie sie Liebig bei dem Fleische zuerst angewendet hat, mit der von mir bei den Ochsen-

herzen schon eingeschlagenen Modification, nach Auskrystallisirung des Kreatins die rückständige Flüssigkeit durch Schwefelsäure von Baryt und nach abfiltrirtem schwefelsaurem Baryt durch Destillation von den flüchtigen Säuren zu befreien.

Bei der Untersuchung der Milz (Ochsenmilz) mufste jedoch anstatt des Auspressens der zerhackten Masse das Auskochen angewendet werden, da dieselbe nach dem Anrühren mit Wasser so gallertartig ist, dafs nur sehr wenig Flüssigkeit durch das Pressen gewonnen werden kann. Die gallertartig-schleimige Masse geht dabei durch die Maschen der Leinwandsäcke und verstopft dieselben gänzlich. Das Auskochen erfolgt mit Leichtigkeit und hat nur die Unannehmlichkeit im Gefolge, dafs sich etwas Leim dabei mitauflöst, der dann beim Concentriren die Flüssigkeit geléeartig macht.

Die durch Auskochen gewonnene, leicht roth gefärbte Flüssigkeit, mit Barytwasser versetzt, giebt gleich der Flüssigkeit des Muskelfleisches einen reichlichen Niederschlag. Beim Abdampfen des Filtrates scheidet sich der überschüssige Baryt als kohlensaures Salz ab, allein mit demselben (und ebenso schon mit dem Niederschlage des phosphorsauren Barytes, und am reichlichsten beim späteren Versetzen mit Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Baryt) nooh zwei andere organische Körper, die sich in kochender verdünnter Kalilauge auflösen und daraus durch Salzsäure sowohl als Kohlensäure gröfstentheils gefällt werden.

Der durch diese Säuren erhaltene Niederschlag, mit dem Mikroscope untersucht, ergab sich als eine gröfstentheils feinkrystallinische Masse, in der, wenn sie längere Zeit mit Salzsäure in Berührung bleibt, einzelne deutliche und grofse gelblich gefärbte Krystalle wahrnehmbar sind. Die Hauptmasse des Niederschlages jedoch behält ihre krystallinische eckige Beschaffenheit, ohne dafs es selbst bei der stärksten Vergröfserung gelingt, eine deutliche Krystallform daran wahrzunehmen. —

Da mir die gröfseren deutlichen Krystalle Aehnlichkeit mit manchen Formen der Harnsäure zu haben schienen, so prüfte ich einen Theil des Niederschlages auf dem Platinblech mit Salpetersäure; und in der That erhielt ich beim vorsichtigen Verdampfen am Rande des Rückstandes die *charakteristische rothe Färbung* dieses Körpers, die durch Benetzung mit Ammoniak in die prachtvolle *Purpurfarbe* des *Murexids* überging.

Die Hauptmasse des Rückstandes nach Behandlung mit Salpetersäure war jedoch intensiv gelb gefärbt, und da vermöge der vollständigen Entfernung des Eiweifses durch Coagulation und nach der krystallinischen Beschaffenheit des Niederschlages, sowie nach der zu hellgelben Färbung des Rückstandes an Xanthoproteïnsäure nicht zu denken war, so konnte diese Färbung möglicherweise von Xanthicoxyd oder Guanin herrühren. Und in der That ergab der gelbe Rückstand, mit Kalihydratlösung versetzt, die deutlichste und schönste rothgelbe Färbung.

Es wurde defshalb die ganze Menge des erhaltenen krystallinischen Niederschlages noch einmal in Kaliflüssigkeit gelöst und zur Fällung der Harnsäure mit Chlorammonium versetzt. Dieselbe schied sich dabei nach kurzem Stehen als gallertartiges harnsaures Ammoniak ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim gelinden Verdunsten den fraglichen Körper als krystallinisches gelbweifses Pulver ab. Dieses wurde abfiltrirt und nochmals zur Entfernung der letzten Antheile Harnsäure in Ammoniak gelöst, worin es sich sehr leicht löste und die ammoniakalische Lösung im Wasserbad verdunstet. Es blieb dabei eine blättrige, sich leicht ablösende Masse, die sich bei der Prüfung mit Salpetersäure sowohl durch Hinterlassung eines rein gelben Fleckes beim Verdunsten, als beim Auflösen in Kali (wobei sich wenig Ammoniak entwickelte) und Versetzen mit Chlorammonium, sowie beim Fällen der kalischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure und Beobachtung des längere Zeit ge-

standenen Niederschlages unter dem Mikroscope als gänzlich harnsäurefrei erwies.

Die ganze, durch Verdunstung der ammoniakalischen Lösung erhaltene Masse wurde nun abermals in verdünnter Kaliflüssigkeit gelöst und durch einen Strom reiner Kohlensäure gefällt. Das abfiltrirte und mit kaltem Wasser gut ausgewaschene weifse krystallinische Pulver ist frei von Kali und bildet nach dem Trocknen *keine harten* Stückchen, wie dieses Liebig und Wöhler bei dem Xanthicoxyd fanden, sondern *blieb krystallinisch pulverig* und liefs sich, *ohne Wachsglanz* anzunehmen, leicht fein zerreiben. Auch löst es sich in Salpetersäure nicht ohne, sondern *mit* Gasentwicklung auf. In kalter Salzsäure ist es fast unlöslich und in kochender nur wenig löslich. Die erkaltende salzsaure Flüssigkeit scheidet es grofsentheils wieder feinpulverig aus, ohne dafs sich, wie beim Guanin, Krystalle bilden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper ohne Schwärzung oder Gasentwicklung und beim Verdünnen mit Wasser trübt sich anfänglich die Flüssigkeit schwach, was aber bei mehr Wasserzusatz wieder verschwindet. Mit heifsem Wasser verdünnt giebt die schwefelsaure Lösung beim Erkalten keine Krystalle.

In kaltem Wasser ist diese Substanz schwer löslich. Ein Theil derselben erfordert 1090 Theile Wasser. In kochendem Wasser löst sie sich in viel gröfserer Menge auf (1 in 180 Theilen), und die erkaltende Lösung setzt ihren Ueberschufs als äufserst feinpulverige, am Glase sich fest anlegende Masse ab. Die wässerige Lösung reagirt *nicht* auf Pflanzenfarben. In kochendem Weingeist löst sich gleichfalls etwas davon auf, was sich beim Erkalten der filtrirten Lösung wieder ausscheidet. In kochender Salpetersäure löst sich der Körper, wie schon oben gesagt, unter Gasentwicklung auf und beim Erkalten der Lösung bilden sich weifse Krystalle, die sich dann in kaltem Wasser schwer, in heifsem dagegen leicht lösen und unverändert wieder

herauskrystallisiren. Wegen Mangel an Substanz konnte ich dieses interessante Zersetzungsproduct noch nicht weiter verfolgen. Eine kochende Lösung desselben mit gleichfalls kochendem kohlensaurem Ammoniak versetzt, ändert ihre Farbe nicht im Geringsten. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd tritt eine schwache Gasentwicklung auf und aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Concentriren derselben und Erkalten kleine warzenförmige gelbliche Krystallgruppen aus, die sich unter dem Mikroscope aus einer grofsen Menge zarter nadelförmiger Krystalle zusammengesetzt zeigen. Mit dem, wie oben erwähnt, rein dargestellten, nach Entfernung aller Harnsäure durch Chlorammonium aus kalischer Lösung durch Kohlensäure gefällten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen krystallinischen Körper wurde die Elementaranalyse vorgenommen. Nach dem Trocknen im Wasserbade verlor der Körper bis 120° C. erhitzt nichts mehr an Gewicht und veränderte sich auch nicht im Geringsten.

0,393 Grm., bei 120° getrocknet, ergaben 0,641 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten :

I.	31	CC.	des	Gases	hinterliefsen	8,5 Stickstoff.
II.	40	„	„	„	„	11 „
III.	42	„	„	„	„	11,5 „
IV.	40	„	„	„	„	11 „
V.	39	„	„	„	„	12 „
	192					57.

Es ergiebt sich hieraus ein Verhältnifs von Stickstoff zu Kohlensäure = 1 ; 2,5 ; also dasselbe wie im Xanthicoxyd.

Die aus den vorstehenden Daten berechnete procentische Zusammensetzung ist demnach :

Kohlenstoff	44,257
Wasserstoff	3,219
Stickstoff	40,820
Sauerstoff	11,704
	100,000.

Diese Zusammensetzung, von der des Xanthicoxyds und Guanins wesentlich unterschieden, führt zu der Formel: $C_5 H_2 N_2 O$ und daraus berechnet :

C_5	30	44,117
H_2	2	2,941
N_2	28	41,176
O	8	11,766
		100,000.

Es ergiebt sich mithin aus dieser Analyse und der daraus berechneten Formel das interessante Resultat, dafs dieser neue Körper Xanthicoxyd minus 1 Aeq. O ist und sich demnach von der Harnsäure : $C_5 H_2 N_2 O_3$ durch 2 Aeq. O, die er weniger enthält, unterscheidet. — Ich möchte für diesen neuen Körper den Namen *Hypoxanthin* in Vorschlag bringen. Die nahe Verwandtschaft mit dem Xanthicoxyd wird noch dadurch vergewissert, dafs beide in dem Endproduct der Behandlung mit Salpetersäure denselben gelben, mit Kali sich rothfärbenden Körper liefern. Was dieser für eine Zusammensetzung besitze, sowie die übrigen obengenannten Zersetzungsproducte, hoffe ich noch nachtragen zu können, sobald ich mir mehr Material dazu werde verschafft haben. — Von Interesse ist jedenfalls das Zusammenvorkommen dieses Körpers mit der ihm in der Zusammensetzung so nahe stehenden Harnsäure. Ich habe es für überflüssig erachtet, auch diese letztere der Elementaranalyse zu unterwerfen, obschon ich die dazu nöthige Quantität rein erhalten habe. Die characteristische Reaction derselben wurde mit dem durch Chlorammonium aus der kalischen Lösung beider Körper erhaltenen Niederschlage so rein erhalten, dafs ich es nicht für nöthig hielt, sie vorzunehmen.

Um endlich den Zweifel zu beseitigen, dafs das Hypoxanthin nur im Ochsenorganismus sich finde, erwähne ich noch, dafs ich durch die bereitwillige Güte meiner beiden Collegen Kölliker und Virchow in den Stand gesetzt wurde, das

Hypoxanthin nicht nur in menschlicher Milz, und zwar *in allen Altersperioden*, sondern auch im Herzmuskel, und zwar in letzterem oft in solcher Menge, dafs es sich beim Auskochen desselben nach dem Erkalten freiwillig abscheidet oder in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, aufzufinden. Die weiteren bei der Untersuchung der Milz erhaltenen Resultate, insbesondere die darin gleichfalls vorhandenen flüchtigen Säuren, *das Fehlen des Kreatins*, behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Analyse von Blutasche;

von *G. Roser*.

Die unorganischen Bestandtheile des Bluts sind schon Gegenstand der Untersuchungen verschiedener Chemiker gewesen. Wir wissen, dafs das Blut der verschiedenen Thiere hauptsächlich Chlornatrium, phosphorsaure Alkalien, Eisen, Kalk, Bittererde u. s. w. enthält. Es stehen jedoch nicht alle diese Substanzen in gleich inniger Beziehung zum Blut; das Chlornatrium zum Beispiel ist gewifs ein minder wesentlicher Bestandtheil als das Eisen; die Quantität des erstern kann je nach der Nahrung wechseln, während das letztere in einem bestimmten Verhältnifs an die Blutkügelchen gebunden ist. Auf Anrathen des Herrn Prof. Liebig machte ich mir nun zur Aufgabe, diejenigen unorganischen Bestandtheile des Bluts zu bestimmen, welche sich nicht durch Auswaschen des coagulirten Bluts mit Wasser entfernen liefsen.

Es wurde zu diesem Zweck eine gröfsere Menge gewöhnliches Ochsenblut durch Erwärmen coagulirt, die geronnene Masse von der Flüssigkeit durch Pressen geschieden, und hierauf so lange mit kaltem Wasser angerührt und wieder ausgeprefst, bis das Waschwasser kein Chlornatrium mehr aufge-

nommen hatte; der Rückstand wurde sodann getrocknet und in der Muffel zu Asche verbrannt, was sich sehr leicht und rasch ausführen liefs.

Die Asche war ziegelroth, sehr locker und enthielt fast keine Kohle mehr. Ungeachtet ich aber eine grofse Menge Blut in Arbeit genommen hatte, so war die ganze Ausbeute von Asche doch so unbedeutend, dafs die Analyse sehr dadurch erschwert wurde.

Es gaben nämlich :

I. 2,746 Grm. coagulirtes, ausgewaschenes und getrocknetes Blut 0,024 Grm. Asche oder 0,87 pC.

II. 1,856 Grm. einer anderen Bereitung 0,008 Grm. Asche oder 0,43 pC.

III. 2,459 Grm. einer anderen Darstellung 0,034 Grm. Asche oder 1,38 pC.

IV. 3,839 Grm. einer neuen Bereitung 0,025 Grm. Asche oder 0,65 pC.

Die qualitative Analyse zeigte die Anwesenheit von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselerde und Spuren von Chlor.

Kohlensäure konnte keine wahrgenommen werden; ebensowenig liefsen sich schwere Metalle nachweisen, obgleich ich die Lösung der Asche längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt hatte und damit stehen liefs. — Kieselsäure ist schon sonst im Blut gefunden worden; sie könnte freilich auch daher rühren, dafs bei den verschiedenen Operationen etwas Sand hinzugekommen und ein Theil durch das Alkali derselben aufgeschlossen wurde.

Der Gang, der bei der quantitativen Analyse eingeschlagen wurde, war folgender : die Asche wurde in Salzsäure gelöst und aus der Lösung zuerst die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Sodann wurde mit Ammoniak neutralisirt, etwas Essigsäure wieder zugesetzt und durch Kochen das Eisen-

oxyd mit der Phosphorsäure niedergeschlagen. Aus dem Filtrat wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, dann die Flüssigkeit eingedampft, die Ammoniaksalze durch Glühen verjagt und der Rückstand mit Zusatz von Quecksilberoxyd geglüht, um die Magnesia abzuscheiden. Die Alkalien wurden dann berechnet, indem ich das Gesammtgewicht der schwefelsauren Salze und die Menge der Schwefelsäure darin bestimmte.

Die Trennung des Eisenoxyds von der Phosphorsäure führte ich nach der Methode aus, welche Fresenius in Erdmann's und Marchand's Journal Bd. 45, S. 257 angegeben hat. Das Eisenoxyd wurde durch Kochen der Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak in Oxydul übergeführt; nachdem die schweflige Säure verjagt war, wurde essigsaures Natron und tropfenweise Chlorwasser zugefügt, bis der zuerst weifse Niederschlag sich in einen röthlichen verwandelte. Dieser Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst und mittelst Ammoniak und Schwefelammonium die Phosphorsäure vom Eisen getrennt. Die Phosphorsäure wurde durch ein Bittererdesalz und Ammoniak gefällt, das Eisen mit dem übrigen vereinigt, zusammen oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Ich hatte mich durch directe Versuche überzeugt, dafs, wenn die Menge der Phosphorsäure im Verhältnifs zum Eisen gering ist, man nach dieser Methode viel bessere Resultate bekommt, als wenn man versucht, die ganze Menge Eisen mittelst Schwefelammonium von der Phosphorsäure zu trennen. — Schwefelsäure und Chlor wurden aus besondern Portionen Asche bestimmt.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende

A) Asche von coagulirtem Blut, das nur mit kaltem Wasser behandelt worden war *).

---

*) A. *Analytische Data.*

1,012 Grm. Asche gaben 0,0312 Chlorsilber.

1,1340 „ „ „ 0,1963 Sand und Kohle, 0,0180 Kiesel-

Kieselsäure . . .	1,587.	Nach Abzug von Kohle u. Sand	1,80
Eisenoxyd . .	47,901	" " " " " "	54,72
Phosphorsäure .	0,617	" " " " " "	0,69
Kalk	9,644	" " " " " "	11,02
Bittererde . .	4,550	" " " " " "	5,19
Alkalien . . .	14,901	" " " " " "	17,03
Schwefelsäure .	7,528	" " " " " "	8,60
Chlor . . .	0,811	" " " " " "	0,92
Kohle und Sand	13,430	" " " " " "	"
	100,969		99,97.

B. Asche von Blut, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auch mit Alkohol und Aether extrahirt worden war.

---

erde, 0,5497 Eisenoxyd, 0,2656 schwefelsauren Kalk, 0,0110 phosphorsaure Magnesia, 0,0703 Magnesia und 0,363 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,5588 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.

B. *Analytische Data.*

I. 0,610 Grm. Asche gaben 0,037 Sand und Kohle, 0,0112 Kieselerde, 0,2862 Eisenoxyd, 0,0303 phosphorsaure Magnesia, 0,175 schwefelsauren Kalk, 0,0225 Magnesia und 0,011 phosphorsaure Magnesia, 0,196 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,3183 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.

II. 0,610 Grm. Asche gaben 0,010 Kieselerde, 0,1568 schwefelsauren Baryt, 0,1948 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,3112 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde; 0,027 phosphorsaure Magnesia und 0,2840 Eisenoxyd.

C. *Analytische Data.*

I. 0,567 Grm. Asche gaben 0,0438 Sand und Kohle, 0,0111 Kieselerde, 0,012 Magnesia, 0,2730 Eisenoxyd, 0,0730 phosphorsaure Magnesia, 0,2045 schwefelsaure Alkalien, woraus 0,3335 schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.

II. 0,558 Grm. Asche gaben 0,047 Sand und Kohle, 0,0095 Kieselerde, 0,0975 schwefelsauren Baryt, 0,1188 schwefelsauren Kalk, 0,2675 Eisenoxyd und 0,0705 phosphorsaure Magnesia.

	I.	II.	Nach Abzug von Kohle u. Sand
Kieselsäure . .	1,837	1,629	1,89
Eisenoxyd . .	46,917	46,557	51,06
Phosphorsäure .	3,141	2,907	3,30
Kalk	11,826	»	12,89
Bittererde . .	4,312	»	4,71
Natron . . .	13,181	11,724	13,60
Kali	1,108	2,583	2,01
Schwefelsäure .	8,815	»	9,63
Chlor	0,811	»	0,88
Kohle und Sand	6,065	6,065	»
	98,013		99,97.

C. Asche von Blut, das mit heifsem Wasser behandelt worden war.

	I.	II.	Nach Abzug von Kohle u. Sand
Kieselsäure . .	1,957	1,702	2,01
Eisenoxyd . .	48,148	47,939	52,81
Phosphorsäure .	8,265	8,111	9,00
Kalk	8,766	»	9,63
Bittererde . .	2,292	»	2,52
Natron . . .	15,116	»	16,61
Kali	0,769	»	0,84
Schwefelsäure .	5,992	»	6,58
Kohle und Sand	7.901	8,422	»
	99,206		100,00.

Vergleicht man diese Analysen mit den Aschenuntersuchungen, wobei das Blut als Ganzes eingedampft und verbrannt wurde, so findet man, dafs hauptsächlich Chlornatrium und phosphorsaure Alkalien sich durch Wasser aus dem coagulirten Blut auswaschen lassen, während Kalk, Magnesia und Schwefelsäure im gleichen Verhältnifs zurückbleiben wie das Eisenoxyd. Von der Phosphorsäure bleibt nur der kleinere Theil bei der organischen Substanz zurück.

Es ergiebt sich hieraus, dafs das Eisen in dem Blute nicht in einer phosphorhaltigen Verbindung vorkommt. Die geringe Menge von Phosphorsäure, welche in den untersuchten Aschen enthalten war, reichte noch nicht zur Bildung von 3 CaO, PO_5 und 3 MgO, PO_5 aus.

Fundamentalversuche über die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile organischer Körper;

von *Adolph Strecker.*

Gewinnung der Asche.

Die Wichtigkeit der unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen und Thieren ist allgemein anerkannt: Physiologen und Landwirthe verlangen von dem Chemiker Aufschlufs über die Zusammensetzung der Aschen in den Thier- und Pflanzenstoffen, und als Folge hiervon sehen wir die Veröffentlichung zahlreicher Aschenanalysen. Es wirft sich hierbei von selbst die Frage auf: Können wir die Resultate der mit Sorgfalt ausgeführten Analysen für den Ausdruck der Wahrheit halten? Entspricht die gefundene Zusammensetzung der Asche in der That den in dem untersuchten Körper enthaltenen unorganischen Bestandtheilen?

Es ist bis jetzt noch niemals mit Bestimmtheit ausgesprochen worden, welche von den in einem organischen Stoffe enthaltenen Elementarbestandtheilen wir zu den unorganischen rechnen müssen; man hat sich gewöhnlich damit begnügt, die beim Verbrennen organischer Substanzen zurückbleibenden Theile als »feuerbeständige« oder als »Aschenbestandtheile« zu bezeichnen. Diese Frage ist von der gröfsten Wichtigkeit, denn je nach ihrer Beantwortung wird die Zusammensetzung der unorgani-

schen Stoffe in einem organischen Körper wesentlich verschieden angegeben werden müssen. So enthält z. B. die Galle der meisten Thiere Schwefel in einer organischen Verbindung (Choleïnsäure), welche wir für sich frei von »Asche« darstellen können; sie enthält aber aufserdem schwefelsaure Salze (in geringer Menge), die wir gleichfalls ohne Zerstörung der organischen Substanz zu isoliren vermögen. Es fragt sich nun, sollen wir bei der Angabe der unorganischen Bestandtheile der Galle den in der Choleïnsäure enthaltenen Schwefel mit angeben — und in welcher Form — oder sollen wir nur den in der Form von Schwefelsäure in der unzersetzten Galle enthaltenen Schwefel in Rechnung bringen? Eine Aschenanalyse der Ochsengalle von Hrn. Weidenbusch *) giebt 6,4 pC. Schwefelsäure an; diefs ist weit mehr, als dem Gehalt der frischen Galle an Schwefelsäure entspricht, aber viel weniger (worauf in der angeführten Abhandlung schon aufmerksam gemacht wird), als dem Gehalt der Galle an Schwefel überhaupt entspricht. Je nachdem wir nun der einen oder der anderen der oben berührten Ansichten folgen, müssen wir in der Zusammensetzung der Asche eine Aenderung eintreten lassen, welche sich bei der Berechnung in Procenten auf alle Bestandtheile erstreckt.

Der nämliche Fall tritt bei fast allen Thier- und Pflanzenstoffen ein; sie enthalten gröfstentheils Schwefel in organischer Verbindung, wenn auch in geringerem Verhältnifs als die Ochsengalle. In ähnlicher Weise finden wir in der, beim Verbrennen organischer Substanzen hinterbleibenden Asche, Kohlensäure, welche nicht, oder nur zum Theil als solche in dem organischen Körper enthalten war. Man hat diese in vielen veröffentlichten Analysen als nicht zu der Zusammensetzung der Asche gehörig, abgezogen und den Rest auf 100 Thle. berechnet. Es ist aber wohl kein Zweifel daran, dafs die in der Form kohlensaurer

*) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 389.

Salze in der organischen Substanz enthaltene Kohlensäure als zu den unorganischen Bestandtheilen gehörig betrachtet werden mufs. Aehnliche Verhältnisse beobachten wir beim Phosphor und auch beim Eisen, welches letzteres, in dem Blutroth z. B., in organischer Verbindung enthalten ist.

Ich habe diese Frage angeregt, ohne jedoch im Stande zu seyn, sie zur Entscheidung zu bringen; gelänge es, die organischen Substanzen, ohne sie zu zerstören, von den unorganischen Salzen zu trennen, so wäre damit die Aufgabe gelöst, und es würde in diesem Falle Niemand den in der organischen Substanz enthaltenen Schwefel, Phosphor etc. den unorganischen Stoffen zurechnen. Unser Streben mufs daher darauf gerichtet seyn, eine derartige Zerlegung möglich zu machen, und wenn dieses auch noch in weitem Felde stehen mag, so können mit Umsicht angestellte Versuche mit dem nicht zerstörten organischen Körper, uns auch jetzt schon werthvolle Anhaltspuncte zur Beurtheilung liefern. So sind wir in den meisten Fällen im Stande, in den organischen Substanzen, ohne sie zu zerstören, den Gehalt an Schwefelsäure zu bestimmen und häufig wird es uns gelingen, durch Versuche zu ermitteln, ob die Phosphorsäure in denselben mit ein, zwei oder drei Aeq. Basis verbunden ist.

Eine derartige Unterscheidung zwischen den, einen integrirenden Theil der organischen Substanz bildenden Elementarstoffen, und den dieser beigemengten unorganischen Salzen hat übrigens nur in theoretischer Beziehung Wichtigkeit: für andere Zwecke ist es nothwendig, alle in dem organischen Körper enthaltenen Elemente, mit Ausnahme von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, zu bestimmen, einerlei, in welcher Verbindungsweise dieselben enthalten seyn mögen.

Versuchen wir nun die im Eingange dieser Abhandlung aufgeworfene Frage zu beantworten, ob die Resultate der Aschenanalysen in der That die Zusammensetzung der unorganischen

Bestandtheile der Pflanzen- und Thiersubstanzen ausdrücken, so müssen wir davon absehen, dafs alle Elemente des organischen Stoffes, mit Ausnahme von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, in die Zusammensetzung der Asche eingetreten sind, da nach keinem der bisher angewandten Verfahren sämmtlicher Schwefel der organischen Substanz in der Asche zurückblieb. Es wäre demnach nur noch zu beantworten, ob wenigstens die übrigen Bestandtheile in dem Verhältnifs erhalten wurden, wie solche in dem organischen Körper vorhanden sind. Diese Frage läfst sich natürlich nicht absolut entscheiden, so lange nicht durch directe Versuche die den verschiedenen Methoden der Analyse eigenthümlichen Fehlerquellen ermittelt sind; aber die Vergleichung der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Aschenanalysen desselben organischen Stoffes lehrt uns wenigstens, dafs hierbei keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden, dafs also, wenn nicht alle, doch einige der Methoden zu ungenauen Ergebnissen führen.

Die neuerdings veröffentlichten, auf Veranlassung des preufsischen Landesöconomiecollegiums ausgeführten, Aschenanalysen *) ergeben, dafs der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Asche von Erbsen und der von Rapssamen ebenso grofs ist, wie der Unterschied zweier Aschen von Erbsen oder von Raps. Man könnte diese Verschiedenheit einem veränderlichen Gehalt der Samen an Aschenbestandtheilen zuschreiben; aber abgesehen davon, dafs eine so sehr wechselnde Zusammensetzung der Asche von Früchten sehr wenig wahrscheinlich erscheint, wird diese Ansicht dadurch widerlegt, dafs *derselbe* Samen, bei der von verschiedenen Chemikern ausgeführten Analyse eine abweichende Zusammensetzung ergab **). Die

*) Pharm. Centrbl. 1849. S. 771 ff.

**) Z. B. dieselben Erbsen gaben 41,2—46,3 pC. Phosphorsäure und 31,3—42,6 pC. Kali; ebenso Rapssamen 44—47 pC. Phosphorsäure und 24,4—22,7 pC. Kali. (Pharm. Centrbl. 1849. S. 771 ff.)

übereinstimmenden Resultate, welche bei der Analyse der grofsen Anzahl von Mineralien erhalten wurden, zeigen auf das Deutlichste, dafs die erwähnten Abweichungen nicht in der eigentlichen Analyse ihren Ursprung haben können, sondern dafs die Schwierigkeit darin liegt, die unorganischen Bestandtheile der organischen Körper in der zur Analyse geeigneten Form zu erhalten. Zu demselben Schlusse wurde Hr. H. Rose schon früher dadurch geführt, dafs er bei der Bestimmung der Aschenbestandtheile in demselben Stoffe nach verschiedenem Verfahren sehr abweichende Resultate erhielt.

Es war daher von der gröfsten Wichtigkeit, die verschiedenen Methoden der Gewinnung der Asche einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen und ich folgte gern der Aufforderung des Hrn. Prof. Liebig, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Was die ältere Methode der Gewinnung der Asche, durch Verbrennen des organischen Körpers in einem zwischen Kohlen schief gestellten Tiegel betrifft, so hat schon H. Rose *) nachgewiesen, dafs man durch sie bei den meisten Substanzen in Betreff des Chlor- und Kohlensäuregehalts unrichtige Resultate erhalten mufs, sowie schon vor längerer Zeit Erdmann **) dargethan hat, dafs in vielen Fällen hierbei ein Verlust von Phosphorsäure eintreten mufs. Auch auf die Verbrennung in einem Strom von Sauerstoffgas glaubte ich meine Versuche nicht ausdehnen zu müssen, weil H. Rose ***) die hierbei stattfindenden Uebelstände genügend hervorgehoben hat. Es blieben hiernach zwei Methoden zur Prüfung übrig: die von Erdmann zuerst eingeführte Einäscherung in der Muffel und das neuerdings von H. Rose †) empfohlene Verfahren.

*) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 348.

**) Diese Annal. Bd. 54, S. 353.

***) Pogg. Annal. Bd. 70, S. 457 und Bd. 76, S. 342.

†) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 305 ff.

Methode der Aschenanalyse nach H. Rose *).

Die organischen Stoffe werden in festem Zustand in hessische oder Chamottetiegel gebracht, deren Deckel in der Mitte mit einem kleinen Loch versehen ist — welches später mit einem Kreidestöpsel verschlossen wird — die Fugen zwischen Tiegel und Deckel mit Lehm lutirt und der Tiegel hierauf zu schwacher Rothgluth erhitzt. Die Untersuchung der verkohlten Masse zerfällt in drei Theile:

Erster Theil. Die möglichst fein zerriebene Kohle wird in einer Platinschale längere Zeit mit Wasser ausgekocht, filtrirt und so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit verdampft, nur einen „geringen" Rückstand hinterlassen. Es ist nicht gut möglich, so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen gar keinen Rückstand hinterläfst, da sich beständig etwas phosphorsaure Kalkerde auflöst; es ist daher besser, gegen das Ende des Auswaschens die Flüssigkeit auf einen Chlorgehalt zu prüfen; so lange die durch Silberlösung etwa entstehende Trübung durch Salpetersäure nicht verschwindet, mufs das Auswaschen fortgesetzt werden. Beim Kochen der verkohlten organischen Substanzen mit Wasser konnte keine Ammoniakentwickelung bemerkt werden, woraus Rose auf die Abwesenheit von alkalischen Cyanmetallen oder cyansauren Alkalien in der verkohlten Masse schliefst. Bei Gegenwart bedeutender Mengen von alkalischen Chlormetallen mufs das Auswaschen oft *mehrere Wochen* fortgesetzt werden. Der wässerige Auszug wird verdampft, der Rückstand gewogen und analysirt.

Zweiter Theil. Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird mit Salzsäure längere Zeit ausgekocht; man filtrirt und

*) Da dieses Verfahren nicht allen Lesern der Annalen bekannt seyn wird, so erscheint es zum Verständnisse nothwendig, dasselbe kurz mitzutheilen.

wäscht mit heifsem, salzsäurehaltigem Wasser so lange aus, bis einige Tropfen des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale bis beinahe zur Trocknifs abgedampft. Das Gewicht des trocknen Rückstandes kann nicht genau bestimmt werden; in demselben sind übrigens die Alkalien als Chlormetalle enthalten, während sie in der durch Wasser erschöpften Kohle als phosphorsaure Salze enthalten waren. „Denn ist die Kohle mit Wasser ausgewaschen und man behandelt einen Theil davon mit Salpetersäure, so erhält man in der erhaltenen Lösung keine Trübung durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung."

In der durch Abdampfen erhaltenen Masse werden nun, nach näher beschriebenem Verfahren, die Kieselsäure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Alkalien bestimmt, in manchen Fällen aufserdem noch die Schwefelsäure. Die Kohlensäure berechnet man entsprechend der Menge von Kalk und Magnesia, welche nach Zusatz von Ammoniak in Lösung blieb.

Dritter Theil. Dieser Theil umfafst die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile, welche in der durch Wasser und Salzsäure erschöpften verkohlten Masse enthalten sind. Letztere wird getrocknet und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid befeuchtet, die feuchte Masse erst gelinde, dann aber stärker erhitzt, so dafs sie zu glühen anfängt. Die Kohle verbrennt hierbei langsam unter Chlorentwickelung. In der Regel ist ein zweimaliges Befeuchten mit Platinchlorid und Erhitzen zur vollständigen Verbrennung der Kohle hinreichend. Der erhaltene Rückstand ist, wenn alle Kohle verbrannt ist, von rein aschgrauer Farbe. Er mufs, ehe man ihn mit Salzsäure behandelt, in einem Strom von Wasserstoff geglüht werden, um die Doppelverbindungen des Platinchlorids mit alkalischen Chlormetallen zu zerstören. Die mit Wasserstoffgas behandelte

Masse wird in einem Kolben mit Salzsäure digerirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die erhaltene Lösung wird auf ähnliche Art analysirt, wie der salzsaure Auszug der verkohlten Masse. Das ungelöst gebliebene Platin enthält noch Sand und Kieselerde; es wird in Königswasser gelöst, und Sand und Kieselerde durch Kochen mit kohlensaurem Natron geschieden.

Wenn man nun zu dem, durch die Analyse des wässerigen Auszugs erhaltenen Theil der Aschenbestandtheile, die in dem salzsauren Auszug und die durch Verbrennen der ausgelaugten Kohle erhaltenen Metalle, als Oxyde berechnet, sowie die darin gefundene Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Kieselsäure addirt, so erhält man die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile des untersuchten organischen Stoffs, welche man auf 100 Theile berechnet.

Wie leicht einzusehen, hat die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile organischer Stoffe nach dieser Methode ihre bedeutenden Schwierigkeiten: sie erfordert viele Apparate, indem stets in Platingefäfsen abgedampft und überhaupt alles Wasser in Metallgefäfsen kochend gemacht werden mufs; eine einzige Analyse nimmt viel Zeit (unter Umständen mehrere Monate) in Anspruch; so erforderte nur das Auswaschen der Blutkohle mit Wasser *vierzehn Tage*; sie verlangt grofse manuelle Geschicklichkeit, indem von dem Momente an, in welchem die Kohle zuerst mit Wasser behandelt wird, durch die grofse Reihe auf einander folgender Operationen hindurch Nichts verloren gehen darf. Ein einziger Fehler macht das Resultat der ganzen Analyse werthlos, sie mufs von Neuem angefangen werden. Die Methode entbehrt ferner der Controle, welche man bei den gewöhnlichen Mineralanalysen besitzt, dafs die Summe der gefundenen Bestandtheile gleich dem Gewicht der zur Analyse verwendeten Substanz ist. Es müssen endlich *alle Bestandtheile* aus derselben Lösung bestimmt werden, so dafs

ein sehr häufiges Filtriren und Entfernen der zugesetzten Reagentien nothwendig ist. Aber alle diese Bedenken verlieren jede Wichtigkeit, wenn die nach obiger Methode erhaltenen Resultate in der That der Wahrheit näher kommen, als die nach einer anderen der bekannten Methoden gewonnenen. Mag dann auch immerhin die Zahl der bekannt werdenden Aschenanalysen sich verringern; der Werth der Analysen ist unabhängig von ihrer Anzahl, er hängt nur von ihrer Genauigkeit ab. Insbesondere wäre aber diese Methode unentbehrlich, wenn die Folgerungen, welche H. Rose aus den unter seiner Leitung gewonnenen Resultaten zog, in der That begründet sind. Es sind diefs folgende : Die unorganischen Bestandtheile sind in den Thieren und Pflanzen in zwei verschiedenen Formen enthalten; zum Theil sind dieselben vollständig oxydirt (*teleoxydische Körper*), zum anderen Theil aber in unoxydirtem Zustand (*anoxydische Körper*) in einer eigenthümlichen Weise, welche bis jetzt nicht ergründet werden konnte, mit dem organischen Stoffe verbunden. Es scheinen vorzugsweise Proteïnverbindungen zu seyn, »welche sich mit den Verbindungen der Phosphor enthaltenden Radicale mit Metallen zu vereinigen scheinen.« Als erstere bezeichnet Rose diejenigen, welche durch Wasser und Salzsäure sich aus der verkohlten Masse ausziehen lassen; die letzteren bleiben zurück und werden erst durch Verbrennen in der Form von Oxyden erhalten.

Die Thatsachen, worauf sich die Hypothese H. Rose's stützt, sind folgende : Wenn man einen organischen, aschenhaltigen Stoff verkohlt und die Kohle mit Wasser und Salzsäure auslaugt, so bleiben häufig in der Kohle ansehnliche Mengen unorganischer Bestandtheile zurück, und letztere hinterläfst beim Verbrennen eine Asche, deren Menge in manchen Fällen mehr beträgt, als die Summe der durch Wasser und Salzsäure ausgezogenen Bestandtheile. So fand Hr. Weber in 100 Grm. Erbsen und in 100 Grm. Erbsenstroh nach dem Verkohlen :

	Erbsen	Erbsenstroh
Im wässerigen Auszug	0,380 Grm.	1,417 Grm.
Im salzsauren Auszug	0,356 »	3,458 »
Durch Einäscherung des Rückstandes	0,909 »	0,375 »

In ähnlicher Weise gab das verkohlte Ochsenblut :

Im wässerigen Auszug	3,920 Grm.
Im salzsauren Auszug	0,389 »
Durch Einäscherung des Rückstandes	2,128 »

Es liefsen sich verschiedene Ursachen annehmen, wefshalb die verkohlten organischen Substanzen an Wasser und Salzsäure nicht sämmtliche Salze abgeben. H. Rose stellte eine Anzahl Versuche an, welche ihm bewiesen, dafs die Kohle nicht die unorganischen Salze einhülle und so vor den Auflösungsmitteln schütze: er zerrieb die durch Wasser und Salzsäure erschöpfte Hefenkohle auf's Feinste und versuchte nun durch Wasser und Salzsäure die unorganischen Stoffe auszuziehen, aber beide Lösungsmittel nahmen nur unwägbare Mengen von feuerbeständigen Bestandtheilen auf, und die rückständige Kohle hinterliefs nach dem Verbrennen dieselbe bedeutende Aschenmenge, wie die nicht zerriebene. H. Rose fügt indessen hinzu, man könne annehmen, dafs die äufserst feinen Bläschen durch das Zerreiben auf der Agatplatte nicht zerrissen wurden. Dafs ferner nicht die Verwandtschaft der Kohle zu gewissen Salzen die Ursache der zu erklärenden Thatsache sey, schliefst Rose daraus, dafs die Menge der Asche zu beträchtlich sey, indem die Salze, welche die Kohle aufgenommen hat, durch lange Behandlung mit Wasser endlich ganz von derselben getrennt werden könnten. Rose mengte schwefelsaures Kali und phosphorsaure Kalkerde mit Zucker, verkohlte das Gemenge und zog es mit Wasser und Salzsäure aus; die rückständige Kohle hinterliefs bei der Verbrennung keine Spur von Asche. Andere Erklärungen, wonach man in der Kohle Phosphormetalle, in Säuren unlösliche

metaphosphorsaure Salze u. s. w. annehmen könne, wies Rose als unstatthaft nach.

H. Rose glaubte hiernach die Ansicht fest begründet, dafs die von der Kohle zurückgehaltenen unorganischen Bestandtheile in organischer Verbindung in den Pflanzen- und Thierstoffen enthalten seyen. Er giebt an, dafs die Untersuchungen vollkommen das bestätigt haben, was sich beim Nachdenken über diesen Gegenstand von selbst ergeben hatte. So liefs sich voraussehen, dafs in den Pflanzen die Menge der anoxydischen Bestandtheile gröfser sey in den Endproducten der Vegetation, den Samen, als in den Pflanzentheilen, die in näherer Berührung mit dem Boden stehen. Das umgekehrte Verhältnifs liefs sich bei den Thierstoffen erwarten; die letzten Producte des Umsatzes (der Harn z. B.) werden vorzugsweise teleoxydische Bestandtheile, die ersten (Blut z. B.) mehr anoxydische Bestandtheile enthalten.

Wenn nun gleich eine richtige Theorie viele Verhältnisse vorherzubestimmen erlauben mufs, so ist doch umgekehrt ein Eintreffen des Vorhergesagten kein Beweis für die Richtigkeit einer Theorie. In der That zeigen die folgenden Versuche, dafs obige Theorie der Wahrheit nicht entspricht.

Hr. Roser hat in den im Vorhergehenden veröffentlichten Versuchen gezeigt, dafs das in der Wärme coagulirte Blut, bei der Behandlung mit Wasser, an dieses den gröfsten Theil der unorganischen Salze abgibt und dafs der gut ausgewaschene und getrocknete Rückstand bei dem Verbrennen nur 0,4 pC. Asche hinterläfst, welche über die Hälfte ihres Gewichts an Eisenoxyd enthält. Da nun das eingetrocknete Blut nach Playfair und Böckmann *) 4,4 pC. Aschenbestandtheile hinterläfst, so mufsten in dem wässerigen Auszug des eingetrockneten Blutes die von Rose vermutheten organischen Verbindungen

*) Handwörterbuch der Chemie Bd. I, S. 897.

enthalten seyn, welche $\frac{1}{3}$ des ganzen Aschengehalts des Blutes (vergl. S. 348) in sogenannt anoxydischer Form enthalten. Ich habe daher durch Behandlung im Wasserbade bei 100° coagulirtes Blut mit kochendem Wasser ausgezogen, und die klare, nur schwach gefärbte, wässerige Lösung in einer Platinschale eingedampft. Sie hinterliefs einen im Verhältnifs zu dem ungelöst gebliebenen Coagulum unbeträchtlichen Rückstand. Dieser wurde im geschlossenen Platintiegel verkohlt und die Kohle auf die von Rose angegebene Weise mit Wasser und Salzsäure behandelt. Die ausgewaschene Kohle hinterliefs beim Verbrenen im Platintiegel nur eine Spur von Asche, welche fast ganz aus Eisenoxyd und etwas Phosphorsäure bestand. Ein anderer Theil des verkohlten Rückstandes wurde, ohne ihn auszulaugen, im Platintiegel verbrannt.

0,762 Grm. dieser Kohle hinterliefsen 0,622 Grm. Asche, oder 81,6 pC.

0,845 Grm. derselben Kohle hinterliefsen, nach der Behandlung mit Wasser und Salzsäure, verbrannt 0,005 Grm. Asche, oder 0,6 pC.

Während also das Blut, wenn es für sich verkohlt wird, einen Rückstand liefert, welcher $\frac{1}{3}$ der ganzen Aschenmenge bei der Behandlung mit Salzsäure zurückhält, kann man auf die angegebene Weise, indem man das Albumin von der Lösung abscheidet und beide einzeln verkohlt, über $\frac{9}{10}$ des ganzen Aschengehalts durch Behandlung mit Wasser und Salzsäure in Lösung erhalten und es bleibt nicht $\frac{1}{10}$ zurück. Dieses Verhältnifs wird übrigens noch gröfser, wenn man bedenkt, dafs das Coagulum nicht mit Säuren, sondern nur mit Wasser ausgezogen wurde, dafs mithin die in dieser Flüssigkeit unlöslichen Salze bei dem Albumin zurückbleiben mufsten.

Wir ersehen aus diesem Versuch, dafs die in dem Blute angenommenen anoxydischen Bestandtheile (abgerechnet das Eisen des Blutfarbstoffs, welcher zum Theil bei dem coagulirten

Albumin zurückblieb, zum kleineren Theil in Lösung überging) weder in dem Rückstande, noch in der Lösung aufzufinden sind; durch die Coagulation ist das Blut aus einer *s. g.* meroxydischen in eine s. g. teleoxydische Substanz verwandelt worden. Dieser einzige Versuch zeigt hinlänglich, dafs in dem Blute keine Verbindungen existiren, welche Kalium, Natrium u. s. w. in organischer Verbindungsweise enthalten; er gibt aber auch Aufschlufs über die Ursache, wefshalb man aus der Blutkohle die unorganischen Substanzen nicht vollständig ausziehen kann.

Wenn wir das ganze Blut bei abgehaltener Luft erhitzen, so enthält die verkohlte Masse 12—15 pC. Aschenbestandtheile, von welchen sich nach H. Rose nur ¼ mit Wasser und Salzsäure ausziehen läfst; indem wir aber die bei 100° coagulirbaren Bestandtheile abscheiden, deren Menge im Verhältnifs zu der gelöst bleibenden Substanz äufserst grofs ist (nach Lecanu, Dumas und Prevost über 94 pC. des trocknen Blutrückstandes) und welche, da sie Wasser imbibiren, sich auswaschen lassen, so erhalten wir beim Eindampfen der Lösung eine Kohle, welche über 80 pC. Asche hinterläfst, und diese Kohle läfst sich durch Wasser und Salzsäure so gut wie vollständig ausziehen. Es ist daher klar, dafs die Kohle des coagulirten Blutes die Aschenbestandtheile in dem verkohlten Blut zurückhält, sey es nun indem sie diese umhüllt — was am wahrscheinlichsten erscheint — oder durch chemische Verwandtschaft bindet.

Es lassen sich hiermit viele den Chemikern bekannte Vorgänge vergleichen; ich erinnere nur an die Scheidung des Goldes vom Silber: Jedermann weifs, dafs, sobald in einer Legirung die Menge des Goldes im Verhältnifs zu der des Silbers eine gewisse Grenze übersteigt, sich letzteres Metall durch Behandlung mit Salpetersäure nicht ausziehen läfst; vermehren wir die Menge des Silbers, so sind wir im Stande *sämmtliches* Silber durch Scheidewasser von dem Golde zu trennen. Es ist klar, dafs nicht die Verwandtschaft des Goldes zum Silber dieses vor dem Angriff der Sal-

petersäure schützt, sondern dafs letzteres von dem Golde eingehüllt ist und von dem Lösungsmittel nicht erreicht wird. Ganz dasselbe Verhalten beobachten wir bei der Blutkohle. Bei einem gewissen Verhältnifs der Menge der Kohle zu der Menge der Asche wird ein Theil der Aschenbestandtheile vor der Berührung mit den Lösungsmitteln geschützt; ist dagegen die Aschenmenge gröfser, so läfst sich die Kohle vollständig, oder bis auf eine verschwindend kleine Menge von Aschenbestandtheilen befreien. Bei der Darstellung der Blutlaugenkohle, welche zum Entfärben von Flüssigkeiten eine häufige Anwendung in unseren Laboratorien findet, wird bekanntlich das Blut mit kohlensaurem Kali eingedampft und verkohlt. Diese Kohle läfst sich durch Behandlung mit Wasser und Salzsäure von allen unorganischen Bestandtheilen, mit Ausnahme von Eisen, befreien. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird die Kohle poröser; sie verliert den Glanz (wie das feinzertheilte Platin) und weil sie feiner zertheilt ist, lassen sich durch die geeigneten Lösungsmittel nicht blofs das zugesetzte kohlensaure Kali, sondern alle Aschenbestandtheile bis auf Eisen von ihr trennen. In dem einen Falle umschliefst die Kohle die Salze, in dem anderen werden die Theilchen der Kohle durch Salztheile getrennt.

Es liefs sich nach dieser Ansicht mit Bestimmtheit voraussagen, unter welchen Umständen die Kohle sich frei von Asche werde darstellen lassen und unter welchen Bedingungen diefs unausführbar sey. Wie erwähnt, hat H. Rose gefunden, dafs eine salzhaltige Zuckerkohle sich durch Wasser und Salzsäure *vollständig* von unorganischen Stoffen befreien liefs : in diesem Falle mufs die zugefügte Salzmenge im Verhältnifs zu der Menge der Kohle sehr grofs gewesen seyn. Ich habe Zucker mit den Lösungen von essigsaurem Kali, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia vermengt, die Mischung abgedampft und verkohlt. Die Kohle wurde genau nach Rose's Vorschrift

mit Wasser und Salzsäure behandelt. Die ausgewaschene Kohle hinterliefs beim Verbrennen in der Muffel eine beträchtliche Menge von Asche, welche alkalische Chlormetalle, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Magnesia enthielt.

Folgendes sind die hierbei erhaltenen Zahlenresultate :

4,585 Grm. obiger Zuckerkohle hinterliefsen beim Verbrennen für sich 0,364 Grm. Asche oder 7,9 pC.

30,60 Grm. derselben Kohle gaben nach der Behandlung mit Wasser und Salzsäure 0,623 Grm. Asche oder 2,0 pC.

Es war demnach der vierte Theil sämmtlicher Aschenbestandtheile von der Kohle zurückbehalten worden.

Um mit Thierstoffen ähnliche Versuche anzustellen, habe ich durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure aschenfreies Caseïn bereitet. Dieses Caseïn wurde in Kali gelöst, die Lösung mit Salmiak, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia versetzt und abgedampft. Die durch Glühen des Rückstandes bei abgehaltener Luft erhaltene Kohle wurde endlich in derselben Weise, wie früher, behandelt.

I. 1,345 Grm. Caseïn gaben beim Verbrennen für sich keine wägbare Aschenmenge.

II. 0,676 Grm. der salzhaltigen Caseïnkohle hinterliefsen beim Verbrennen in der Muffel 0,213 Grm. Asche oder 31,5 pC.

2,715 Grm. derselben Kohle gaben nach dem Auslaugen mit Wasser und Salzsäure 0,014 Grm. Asche oder 0,5 pC.

III. 0,501 Grm. einer anderen salzhaltigen Caseïnkohle gaben 0,109 Grm. Asche oder 21,7 pC.

1,190 Grm. derselben Kohle gaben nach dem Auslaugen mit Salzsäure 0,036 Grm. Asche oder 3,0 pC.

IV. 2,550 Grm. einer dritten salzhaltigen Caseïnkohle gaben 0,236 Grm. oder 9,2 pC. Asche.

3,100 Grm. hinterliefsen nach der Behandlung mit Wasser

und Salzsäure beim Einäschern 0,095 Grm. oder 3,1 pC. Asche.

Diese Versuche weisen auf das Bestimmteste nach, dafs die Kohle desselben organischen Körpers sich im Verhältnifs um so vollständiger von unorganischen Stoffen befreien läfst, jemehr unverbrennliche Bestandtheile sie enthält :

	II.	III.	IV.
Aschengehalt der Kohle	31,5	21,7	9,2
Aschengehalt der mit Salzsäure behandelten Kohle	0,5	3,0	3,1
Folglich in Lösung übergegangen . . .	31,0	18,7	6,1
Verhältnifs der von der Kohle zurückbehaltenen Asche zu dem ganzen Aschengehalt	1 : 63	1 : 7	1 : 3.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs noch andere Umstände auf die Menge der von der Kohle zurückbehaltenen unorganischen Bestandtheile einen Einflufs ausüben : wenn ein organischer Stoff bei dem Erhitzen schmilzt, so wird die Kohle desselben leichter die unorganischen Salze umhüllen und vor der Auflösung schützen können, als wenn derselbe ohne Formveränderung verkohlt werden kann. Ebenso mag die zellige Structur eines Pflanzen- oder Thierstoffs unter Umständen ein Hindernifs für die Lösung seyn. Es ist ferner bekannt, dafs die Kohle manche unorganische Stoffe einer wässerigen Lösung entzieht; diese durch eine Art von chemischer Verwandtschaft, oder wie man sagt, Flächenanziehung mit der Kohle verbundenen Stoffe, lassen sich zuweilen durch andere Lösungsmittel nur schwierig oder selbst gar nicht von der Kohle trennen. Die Anziehung der Kohle zu unorganischen Verbindungen spielt übrigens bei den hier zu beachtenden Verhältnissen eine unbedeutende Rolle, da die in Pflanzen- und Thierstoffen vorkommenden Bestandtheile im Allgemeinen nicht zu denjenigen gehören, welche von der Kohle aus der wässerigen Lösung aufgenommen werden,

oder sie werden wenigstens, wie z. B. Kalk, von Salzsäure ihr wieder entzogen.

Betrachten wir nun die Substanzen, welche nach der Ansicht H. Rose's vorzugsweise s. g. anoxydische Bestandtheile enthalten, so finden wir, dafs in ihnen die Menge der Aschenbestandtheile verhältnifsmäfsig gering ist. Gerade das Umgekehrte finden wir bei den s. g. teleoxydischen Substanzen.

Zu den vollkommen teleoxydischen Substanzen gehört nach H. Rose der Harn: bei der Untersuchung der Kohle desselben wurde erhalten:

Im wässerigen Auszug	54,148 Grm.
Im salzsauren Auszug	5,085 „
Durch Verbrennung der Kohle . .	0,352 „

Es ist aber bekannt, dafs in dem Harn verhältnifsmäfsig viele Salze vorhanden sind: in der That enthält die durch Eindampfen und Glühen gewonnene Kohle des Harns, nach Hrn. Fleitmann's Bestimmung 93,4 pC. feuerbeständige Bestandtheile und nur 6,6 pC. Kohle.

Zu denjenigen Körpern, welche nur s. g. teleoxydische Substanzen enthalten, gehören ferner nach H. Rose die Knochen. Diese enthalten aber bekanntlich 60—70 pC. feuerbeständige Bestandtheile und nur 30—40 pC. organische Substanz, und von dieser wird ein sehr bedeutender Theil beim Verkohlen entfernt, so dafs die Knochenkohle wenigstens 80 pC. unorganische Substanz enthält.

Auch die Galle enthält nach der Ansicht von H. Rose vorzugsweise s. g. teleoxydische Substanzen; man weifs, dafs die trockne Ochsengalle 13—15 pC. Asche hinterläfst; da Angaben über die Aschenmenge fehlen, welche die Kohle der Galle hinterläfst, so habe ich folgende Bestimmung vorgenommen:

0,426 Grm. im geschlossenen Platintiegel verkohlte Ochsengalle hinterliefsen beim Verbrennen 0,333 Grm. Asche oder 78,1 pC.

Wie man aus dem Mitgetheilten ersieht, sind die Thierstoffe, deren Kohle sich durch Wasser und Salzsäure vollständig oder nahezu auslaugen läfst, stets solche, welche beträchtliche Aschenmengen enthalten. Blut, Fleisch und Eiweifs enthalten dagegen verhältnifsmäfsig wenig feuerbeständige Bestandtheile. (Trocknes Blut hinterläfst 4,4 pC., trocknes Fleisch 4,2 pC. Asche. Playfair und Böckmann.) Die Kohle, welche diese Stoffe liefern, läfst sich nicht von Aschenbestandtheilen frei erhalten. Es mag übrigens noch bemerkt werden, dafs, auch wenn die Kohle *stets dieselbe* Menge von Asche zurückhielte, die aschenreichere Kohle *scheinbar* verhältnifsmäfsig mehr s. g. teleoxydische Bestandtheile enthalten würde.

Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei den Pflanzensubstanzen. Es ist erwähnt worden, dafs die Kohle der Samen sich weit weniger vollständig von unorganischen Bestandtheilen befreien läfst, als die Kohle der Stengel und Blätter. In dem angeführten Beispiel (S. 348) wurden aber aus 100 Grm. Erbsen im Ganzen 1,645 Grm., aus der gleichen Menge Erbsenstroh 5,250 Grm. feuerbeständige Bestandtheile erhalten. Wir sehen also auch hier, dafs die Kohle der aschenreicheren Substanz im Verhältnifs mehr unorganische Stoffe an die Lösungsmittel abgiebt. Es kommt übrigens hier noch der Umstand in Betracht, dafs die an Pflanzenfaser reichen Stengel beim Glühen nicht schmelzen und so weniger leicht zum Umhüllen von Aschenbestandtheilen geeignet sind.

Ich glaube in dem Vorhergehenden hinlänglich dargethan zu haben, dafs nicht sowohl eine eigenthümliche Verbindungsweise der unorganischen Bestandtheile, sondern vielmehr die Beschaffenheit der Kohle die gewöhnliche Ursache ist, wefshalb wir letztere von Aschenbestandtheilen nicht in allen Fällen frei erhalten können.

H. Rose bemerkte schon, dafs nach dem Verbrennen der ausgelaugten Kohle im Allgemeinen dieselben Stoffe erhalten

wurden, welche auch die Untersuchung des wässerigen und salzsauren Auszugs ergeben hatte. Diefs ergibt sich als eine natürliche Folge des im Vorhergehenden Mitgetheilten; die mit Wasser ausgelaugte Kohle mufs noch Chlormetalle enthalten, wenn solche in dem wässerigen Auszug vorhanden sind. Dieser Umstand ist von der gröfsten Wichtigkeit, weil nach dem Verfahren von H. Rose die mit Wasser erschöpfte Kohle mit Salzsäure behandelt wird. Die folgenden Versuche zeigen, dafs diefs in der That der Fall ist:

Ochsenblut wurde eingetrocknet, der Rückstand im fast ganz geschlossenen Tiegel verkohlt, die Kohle gepulvert und in zwei Theile getheilt. Der eine wurde geradezu in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert, der andere mit Wasser in einem Kolben, zuweilen einer Platinschale gekocht; nach wiederholtem Abgiefsen des Wassers und Erneuerung desselben wurde die Kohle auf ein Filter geworfen und mit kochendem Wasser ausgesüfst. Es wurden hierzu bei 3—4 Grm. Kohle etwa 4000 Grm. Wasser verbraucht; da 4 Grm. Blutkohle etwa 0,5 Grm. Asche enthalten, so wären bei Anwendung der Menge von Kohle, welche Hr. Weber der Analyse unterwarf, etwa 50000 Grm. Waschwasser erforderlich gewesen *).

Da nach Anwendung dieser Wassermenge das Filtrat mit Silberlösung eine nur sehr geringe Opalisirung zeigte, so glaubte ich das Auswaschen unterbrechen zu dürfen, um so mehr, als bei der Analyse des Hrn. Weber mitgetheilt ist, »dafs nach 14tägigem Auswaschen der Blutkohle das Waschwasser noch eine, wiewohl höchst schwache Opalisirung mit Silberlösung gab.«

---

*) Es ergibt sich hieraus die Nothwendigkeit, *nur Metallgefäfse* bei der Rose'schen Methode der Aschenanalyse anzuwenden; nach Fresenius hinterläfst nämlich das im Glaskolben destillirte Wasser $\frac{1}{25000}$ Rückstand, obige Wassermenge würde also in runder Zahl 2 Grm. dem Glase entzogener Bestandtheile enthalten können.

Die ausgewaschene Kohle wurde getrocknet und in der Muffel eingeäschert; das Waschwasser in der Platinschale eingeengt und die darin enthaltene Chlormenge durch Silberlösung bestimmt.

I. 4,181 Grm. Blutkohle hinterliefsen beim Verbrennen eine Asche, welche zur Fällung des Chlors 0,583 Grm. Silber erforderte.

3,683 Grm. derselben Blutkohle gaben einen braun gefärbten wässerigen Auszug, ein Zeichen, dafs die Verkohlung nicht vollständig stattgefunden hatte; der wässerige Auszug verbrauchte zur Fällung des Chlors 0,396 Grm. Silber; die durch Verbrennen der ausgelaugten Kohle erhaltene Asche nahm zur Fällung des darin enthaltenen Chlors 0,1056 Grm. Silber in Anspruch.

II. 3,274 Grm. derselben, nochmals stärker geglühten Blutkohle gaben nach dem Einäschern in der Muffel 0,705 Grm. Chlorsilber.

3,835 Grm. derselben Kohle wurden mit Wasser ausgelaugt; die Lösung gab 0,363 Grm. Chlorsilber; die ausgewaschene Kohle hinterliefs beim Verbrennen eine Asche, welche 0,481 Grm. Chlorsilber gab.

III. 2,054 Grm. einer anderen Blutkohle gaben nach dem Einäschern in der Muffel 0,474 Grm. Chlorsilber.

3,329 Grm. der nämlichen Kohle wurden mit Wasser ausgewaschen; die Lösung gab 0,353 Grm. Chlorsilber; die rückständige Kohle nach dem Einäschern 0,389 Grm. Chlorsilber.

Da in den vorhergehenden Versuchen das Wasser, womit die Kohle ausgwaschen wurde, zuletzt noch eine schwache Opalisirung mit Silberlösung zeigte, so wurde versucht, wieviel Chlormetalle in der Kohle zurückblieben, wenn das Waschen so lange fortgesetzt würde, bis das Waschwasser *keine Spur* einer Opalisirung

mit Silberlösung gebe. Die gepulverte Blutkohle wurde daher in einem Kolben mit Wasser gekocht, letzteres öfters abgegossen, was anfangs häufiger, später aber, nachdem nur Spuren von Chlormetallen in Lösung übergingen, alle 12 Stunden geschah. Nachdem in dieser Weise die Kohle zehnmal 24 Stunden lang ununterbrochen mit Wasser ausgekocht war, unter Verhältnissen also, die bei der Analyse sich nicht herbeiführen lassen, wurde die Kohle auf das Filter gebracht und mit kochendem Wasser ausgesüfst. Das ablaufende Waschwasser zeigte nach kurzer Zeit mit Silberlösung *nicht die mindeste Reaction.* Zehn Grammen dieses im Glaskolben gekochten Waschwassers hinterliefsen beim Verdampfen 0,0004 Grm. Rückstand; von demselben Wasser, welches nicht mit der Kohle in Berührung gekommen war, hinterliefsen 18 Grm. 0,0006 Grm. Rückstand, zehn Grm. mithin 0,00033. Das Wasser hatte mithin zuletzt keine bemerkliche Menge von Aschenbestandtheilen aus der Kohle aufgenommen.

IV. 4,350 Grm. der nämlichen Kohle wie in Versuch III. wurden in dieser Weise ausgewaschen und gaben hierauf nach dem Einäschern in der Muffel 0,254 Grm. Chlorsilber.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich in folgender Weise zusammenstellen.

	I.	II.	III.	IV.
Chlor in der Blutkohle .	4,58 pC.	5,32 pC.	5,70 pC.	5,70 pC.
„ im wässerig. Auszug	3,53 „	2,34 „	2,62 „	— „
„ im Rückstand . .	0,94 „	3,08 „	2,89 „	1,44 „
Summe beider	4,47 „	5,42 „	5,51 „	— „

Wie man aus diesen Versuchen ersieht, lassen sich die in der Blutkohle enthaltenen alkalischen Chlormetalle durch Wasser nicht vollständig ausziehen, wenigstens nicht unter den Verhältnissen, welche man bei der quantitativen Analyse einzuhalten hat. In Versuch I. liefs sich die Kohle im Verhältnifs am weitesten von Chlormetallen befreien, obgleich zum Auswaschen nicht mehr Wasser angewendet wurde, als in Vers. II. und III.

Ich schreibe dieses der geringen Hitze beim Verkohlen zu, welche, wie angeführt, nicht ausreichend war, um einen ungefärbten, wässerigen Auszug zu erhalten. In der That zeigen die Versuche des Hrn. Roser, dafs, wenn man das Blut bei 100° coagulirt, durch Auslaugen mit Wasser sämmtliche Chlormetalle in Lösung erhalten werden können. Erst in Folge des Schmelzens der verkohlten Substanz beim Erhitzen tritt eine Umhüllung ein.

H. Rose nahm an, dafs die mit Wasser behandelte Kohle keine Chlormetalle mehr enthalte und zog dieselbe hierauf mit Salzsäure aus. Das in dem salzsauren Auszug, sowie das beim Verbrennen der ausgelaugten Kohle erhaltene Chlor wurde demgemäfs als nicht von dem analysirten Stoffe herrührend betrachtet und an die Stelle desselben Sauerstoff berechnet. Wir wissen jetzt, dafs die mit Wasser erschöpfte Kohle noch eine beträchtliche Menge von Chlor enthält, welches nach der Methode von Rose unberücksichtigt bleibt. Daher kommt es denn, dafs Hr. Weber in der Asche des Ochsenbluts nur 36 pC. Chlornatrium fand, während Hr. Verdeil *) darin 54—59 pC. Chlornatrium durch Einäschern erhalten hatte. In der That drücken letztere Zahlen den Kochsalzgehalt der durch Einäschern in der Muffel erhaltenen Ochsenblutasche aus. Ich habe schon vor längerer Zeit eine Aschenanalyse des Ochsenbluts mittelst Einäschern in der Muffel ausgeführt und hierbei von 1,038 Grm. Asche (nach Abzug von Kohle) 1,545 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 36,8 pC. Chlor oder 60,6 pC. Chlornatrium.

Bei einer anderen Analyse erhielt ich neuerdings von 0,592 Grm. Ochsenblutasche 0,775 Grm. Chlorsilber, entsprechend 32,4 pC. Chlor oder 53,4 pC. Chlornatrium.

Wenn nach diesen Versuchen, deren Zahl ich noch vermehren könnte, der Kochsalzgehalt des Ochsenbluts auch etwas

---

*) Diese Annalen Bd. 69, S. 95.

zu schwanken scheint, so läfst sich doch mit Bestimmtheit behaupten, dafs der von Hrn. Weber gefundene Kochsalzgehalt (36,2 pC.) weit unter der Wirklichkeit liegt. Eine genauere Betrachtung dieser Analyse des Hrn. Weber zeigt, dafs eine derartige Zusammensetzung der Asche des Blutes unmöglich ist. Hr. Weber fand nämlich die Zusammensetzung der Asche des Ochsenbluts :

		Sauerstoff	
Chlornatrium . .	36,16	»	
Natron	27,08	6,92	
Kali	10,66	1,80	
Kalkerde	1,77	0,49	10,58
Magnesia . . .	0,73	0,28	
Eisenoxyd . . .	6,84	1,09	
Phosphorsäure . .	7,21	4,03	
Schwefelsäure . .	0,42	0,25	10,62
Kohlensäure . .	7,94	5,73	
Kieselsäure . . .	1,19	0,61	
	100,00.		

Berechnen wir nun neutrale kohlensaure und schwefelsaure Salze und lassen die geringe Menge der Kieselerde unberücksichtigt, welche wahrscheinlich beigemengter Sand, oder jedenfalls nicht in dem wässerigen und salzsauren Auszug enthalten war, so bleibt auf 1 Aeq. PO_5 9,5 Aeq. Sauerstoff in den Basen übrig, oder wenn wir das Eisenoxyd, welches nach den Versuchen von Roser nicht als phosphorsaures Salz in der Blutasche enthalten ist, abrechnen, so finden wir auf 1 Aeq. PO_5 8 Aeq. Basis (MO). Ein solches phosphorsaures Salz existirt aber nicht; es ist nun leicht, sich von diesem Ueberschufs an Basis Rechenschaft zu geben : er war nicht in der Form einer Sauerstoffverbindung in der Asche, sondern als Chlormetall. Noch viel auffallender erscheint dieses Verhältnifs, wenn wir die gefundene Zusammensetzung des salzsauren Aus-

zugs der Blutkohle betrachten; in der That enthielt dieser auf 1 Aeq. PO_5 über 9 Aeq. Basis (MO), wenn wir das Eisenoxyd nicht mitrechnen. Diefs ist der Aufmerksamkeit H. Rose's nicht entgangen: und es wird daher in der angeführten Abhandlung schon die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Alkalien als Chlormetalle in der mit Wasser ausgewaschenen verkohlten Masse enthalten gewesen und der Einwirkung des Wassers entgangen seyen. Leider wurde diese Vermuthung, welche ganz geeignet war zur richtigen Ansicht über diese Verhältnisse zu führen, nicht weiter verfolgt.

Ich glaube in dem Vorhergehenden auf das Bestimmteste nachgewiesen zu haben, dafs die nach der Methode von H. Rose gefundene Zusammensetzung der Asche in allen den Fällen, in welchen die Kohle mit Wasser und Salzsäure sich nur unvollständig auslaugen liefs, in Beziehung auf den Chlorgehalt unrichtig ist, im Falle wenigstens einigermaafsen ansehnliche Mengen von Chlormetallen vorhanden sind. Da aber ferner die Stelle des übersehenen Chlorgehalts bei der Berechnung durch Sauerstoff ersetzt wird, so wird umgekehrt die Menge der Oxyde zu grofs gefunden, so dafs demnach die ganze Zusammensetzung nicht der Wahrheit entspricht. Kommen z. B. in einem Thier- oder Pflanzentheil saure phosphorsaure Salze vor (PO_5, MO, 2 HO), so wird die Analyse PO_5, 2 MO, HO oder noch mehr Basis (wie in dem angeführten Beispiel) ergeben.

Nachdem im Vorhergehenden nachgewiesen worden ist, dafs die Aufschlüsse, welche man durch die Analyse mittelst Verkohlung über die Verbindungsweise der unorganischen Stoffe in den organischen Substanzen erhalten soll, nur in seltenen Fällen von Werth seyn können, indem in der Regel keine s. g. anoxydischen Stoffe in dem Pflanzen- und Thierorganismus vorkommen (wobei natürlich Schwefel, Phosphor und Eisen in gewissen Fällen ausgenommen werden); nachdem ferner gezeigt wurde, dafs diese Methode zuweilen zu unrichtigen Resultaten

Veranlassung gibt: bleibt mir noch zu erwähnen übrig, dafs man durch sie eine richtigere Bestimmung des Kohlensäuregehalts erhalten soll. Hr. Enderlin *) hat vor einigen Jahren mitgetheilt, dafs die durch Verbrennen des Menschenbluts erhaltene Asche dreibasisch phosphorsaures Natron enthalte. Er schlofs hieraus, was er seitdem widerrief, dafs in diesem Blut dreibasisch phosphorsaures Natron enthalten sey. Es ist von verschiedenen Seiten hiergegen bemerkt worden, dafs diefs kein Beweis für das Vorhandenseyn von PO_5, 3 MO in dem Blute sey, da bei Gegenwart von kohlensauren oder organischsauren Salzen auch saure phosphorsaure Salze beim Einäschern PO_5, 3 MO liefern. H. Rose hat ferner beobachtet, dafs, wenn Ochsenblut verkohlt und die Kohle mit Wasser ausgelaugt wird, man eine beträchtliche Menge kohlensaurer Alkalien, neben verhältnifsmäfsig wenig phosphorsauren Salzen, in Lösung erhält, und er hat hieraus den Schlufs gezogen, dafs in dem Blut kohlensaure oder organischsaure Alkalien enthalten seyen. Wenn nun auch zugegeben werden mufs, dafs die von Enderlin beobachtete Thatsache keineswegs zu dem Schlusse berechtigt, dafs das Blut PO_5, 3 MO enthalte, so beweist doch andererseits das Vorhandenseyn kohlensaurer Salze in dem wässerigen Auszug des verkohlten Blutes ebenfalls nicht die Gegenwart kohlensaurer oder organischsaurer Salze in dem Blut.

Wenn man nämlich dreibasisch phosphorsaures Natron (PO_5, 3 NaO) mit Zucker mengt, die Mischung verkohlt und die Kohle mit Wasser auslaugt, so enthält der wässerige Auszug *kohlensaures Natron;* er braust mit Säuren auf, gibt mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, der nach dem Auflösen in Salpe-

*) Diese Annalen Bd. XLIX, S. 328. Dafs das Blut verschiedener Thiere in Beziehung auf den Gehalt an Phosphorsäure sehr abweicht und vom Ochsenblut z. B. nicht auf den Gehalt des Menschenbluts, Hühnerbluts etc. geschlossen werden kann, geht aus Verdeil's Versuchen hervor.

tersäure nicht wieder durch Ammoniak hervorgebracht werden kann. Die mit Wasser ausgelaugte Kohle hinterläfst nach dem Verbrennen eine ziemlich leicht schmelzbare Asche von alkalischer Reaction, welche mit Silberlösung einen rein weifsen pulverförmigen Niederschlag von *pyrophosphorsaurem* Silberoxyd gibt. Der Rückstand ist daher pyrophosphorsaures Natron. Um diesen Versuch mit Sicherheit gelingen zu sehen, ist es nothwendig, im Verhältnifs zur Menge des Zuckers wenig phosphorsaures Natron zu nehmen, so dafs die Kohle nur wenige Procente Asche enthält, und ferner bei der Verkohlung nicht stärker zu erhitzen, als zur Erhaltung eines farblosen wässerigen Auszugs nothwendig ist. In diesem Falle enthält der wässerige Auszug der Kohle, ähnlich wie bei der Blutkohle, nur Spuren von phosphorsaurem, aber viel kohlensaures Salz gelöst.

Das Resultat dieses Versuchs scheint anfangs sehr überraschend, da man umgekehrt erwarten sollte, durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem Natron mit kohlensaurem Natron dreibasisch phosphorsaures Natron zu erhalten. Wenn man aber in Betracht zieht, mit welcher Leichtigkeit das dreibasisch phosphorsaure Natron Kohlensäure, selbst beim Glühen an der Luft aufnimmt, sowie die zur Ueberführung von pyrophosphorsaurem Natron in dreibasisches Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron erforderliche hohe Temperatur berücksichtigt, so wird man sich nicht wundern, dafs die durch Zersetzung des Zuckers frei gewordene Kohlensäure dem dreibasisch phosphorsauren Natron 1 Aeq. Natron entziehen konnte. Wenn man die ganze Masse einäschert, so geht die umgekehrte Zersetzung wieder vor sich und man erhält einen, Silberlösung rein gelb fällenden Rückstand. Durch Auslaugen mit Wasser wird das kohlensaure Natron entfernt, während das pyrophosphorsaure Natron von der Kohle zurückgehalten wird.

Dieser Versuch zeigt, dafs die Gegenwart kohlensaurer Salze in dem wässerigen Auszug verkohlter Substanzen für die

Gegenwart kohlensaurer oder organischsaurer Salze in einem Thier- oder Pflanzenstoff durchaus nicht beweisend ist.

Ich berühre noch einige Versuche, welche ich über einen Gehalt an Cyanmetallen und Schwefelmetallen in den verkohlten organischen Substanzen angestellt habe. Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dafs stickstoffhaltige Thier- und Pflanzenstoffe bei Gegenwart von kaustischen oder kohlensauren Alkalien geglüht, alkalische Cyanmetalle liefern und diese müssen, in dem wässerigen Auszug sich lösend, die Bestimmung des Chlorgehalts durch Silberlösung ungenau machen. H. Rose bemerkte beim Abdampfen des wässerigen Auszugs der verkohlten organischen Substanzen keine Entwickelung von Ammoniak und schlofs hieraus auf Abwesenheit von alkalischen Cyanmetallen. Da indessen einerseits die Entwickelung von Ammoniak aus alkalischen Cyanmetallen beim Abdampfen der Lösungen nur allmählig stattfindet und andererseits der wässerige Auszug der verkohlten Substanzen häufig eine sehr verdünnte Lösung darstellt, so scheint das Nichtbemerken von Ammoniak für die *völlige* Abwesenheit von Cyanmetallen nicht beweisend. In der That gelang es mir, sowohl in dem verkohlten Blut, als auch in der verkohlten Galle die Anwesenheit von Cyanmetallen darzuthun. Diese verkohlten organischen Substanzen wurden in einer Retorte mit langer, aufsteigender Glasröhre unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt: das Destillat zeigte durch den Geruch, entschiedener aber durch die Reaction mit Schwefelammonium und Eisenchlorid, sowie mit Eisenoxydoxydullösung die Gegenwart von Blausäure an. Ihre Menge war indessen so gering, dafs sie bei quantitativen Untersuchungen wahrscheinlich keinen bemerklichen Einflufs äufsern würde. Dagegen entwickelte die verkohlte Ochsengalle eine beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff, dessen bei der Untersuchung der Asche der Ochsengalle durch Hrn. Weidenbusch keine Erwähnung geschieht.

Vermuthlich ist die Bildung der Schwefelmetalle bei der Verkohlung der Ochsengalle vou der Temperatur abhängig; es ist wenigstens bekannt, dafs man Zucker bei niedriger Temperatur mit schwefelsauren Salzen verkohlen kann, ohne dafs Schwefelmetalle gebildet werden. In jedem Falle hat man übrigens bei der Aschenanalyse durch Verkohlung auf eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu achten, damit nicht nur hinsichtlich der Bestimmung der Kohlensäure, sondern auch des Schwefelgehalts keine Irrthümer entstehen; der Geruch des Schwefelwasserstoffs wird nicht leicht ein Uebersehen desselben gestatten.

Cyansaure Salze können in den verkohlten organischen Substanzen nicht enthalten seyn, da dieselben durch Glühen mit Kohle in Cyanmetalle verwandelt werden.

Einäscherung in der Muffel.

Die Methode der Aschengewinnung, welche nach Erdmann's Vorgang in vielen Laboratorien angewendet wird, besteht darin, dafs man die trocknen organischen Substanzen in einer in einen Ofen eingemauerten Muffel erhitzt. Erdmann hat die Einrichtung getroffen, dafs durch die Muffel vermittelst einer aufgesetzten Röhre ein Luftstrom circulirt, eine Einrichtung, welche unter Umständen schädlich und im hiesigen Laboratorium unterdrückt ist. Man hält ferner die Muffel vorn durch einen thönernen Deckel lose verschlossen. Die Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der Kohle in diesem Falle vollständig. Es wird hierdurch eine Beimengung von Asche aus dem Brennmaterial verhindert und die Verbrennung vollendet sich bei sehr niedriger Temperatur. Die Einäscherung geht am besten 3—4 Zoll von der vorderen Oeffnung entfernt von Statten. In einer bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze, einer Temperatur, bei welcher weder Kochsalz, noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, genügen 12 Stunden, um eine zur

Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten; man sieht hierbei die in einer Platin- oder Porcellanschale enthaltene verkohlte organische Substanz unter schwacher Glüherscheinung verbrennen. Es ist einleuchtend, dafs die auf die Entzündungstemperatur der Kohle erhitzte und dabei erhaltene Masse zu brennen fortfahren mufs, wenn der verbrauchte Sauerstoff ersetzt und nicht durch Schmelzen der Asche der Zutritt desselben verhindert wird. Diese Temperatur ist aber bekanntlich die anfangende Rothglühhitze. Beim Verbrennen verkohlter organischen Substanzen durch Erhitzen in offenen Gefäfsen, z. B. in einer Platinschale über der Spirituslampe, wirkt die Luft so erkältend auf die Oberfläche ein, dafs der untere Theil weit stärker erhitzt werden mufs, als in der Muffel, in welcher die Erhitzung von allen Seiten geschieht und die hinzutretende Luft schon annähernd dieselbe Temperatur besitzt.

Dafs bei dieser Methode der Einäscherung kein Kochsalz sich verflüchtigt, zeigen schon die S. 359 erwähnten Versuche mit Blutkohle. In der That gab die Kohle des Ochsenbluts beim Einäschern nahezu dieselbe Menge von Chlor, mochte sie unmittelbar eingeäschert, oder erst durch Wasser von einem Theil ihres Kochsalzes befreit seyn. Ich hatte indessen schon vorher directe Versuche in dieser Beziehung angestellt. Kochsalz wurde mit Zuckerlösung vermengt, die Lösung vorsichtig abgedampft, über der Lampe verkohlt und hierauf in der Muffel eingeäschert. Das zurückbleibende Chlornatrium war nicht geschmolzen.

5,207 Grm. Chlornatrium, mit 8,370 Grm. Zucker eingeäschert, hinterliefsen 5,203 Grm. Chlornatrium.

2,674 Grm. Chlornatrium mit 10 Grm. Zucker hinterliefsen 2,673 Grm. Chlornatrium.

Der Unterschied beider Wägungen übersteigt nicht die bei derartigen Versuchen stattfindenden Beobachtungsfehler. Es ist also *möglich*, eine organische Substanz einzuäschern, ohne eine

Spur ihres Kochsalzgehaltes zu verlieren. Dafs man durch heftiges Glühen Kochsalz austreiben kann, wird Niemand bestreiten wollen.

Ein Uebelstand, welcher bei dieser Einäscherung eintreten kann, ist schon von Erdmann hervorgehoben worden : es ist diefs ein Verlust an Phosphorsäure, hervorgebracht durch die Einwirkung der Kohle auf saure Phosphate, sowie ferner ein Austreiben von Salzsäure aus alkalischen Chlormetallen durch saure Phosphate bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Ein Verlust an Phosphorsäure tritt übrigens erst bei starker Rothglühhitze ein; ich habe in wiederholten Versuchen durch Verbrennen von pyrophosphorsaurem Natron mit Zucker einen Rückstand erhalten, welcher *nur* Pyrophosphorsäure enthielt, so dafs mithin keine Phosphorsäure weggegangen war.

Da die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, dafs Chlornatrium für sich bei der Temperatur der Muffel nicht verflüchtigt wird, da es ferner bekannt ist, dafs neutrale phosphorsaure Erden durch Glühen mit Kohle nicht zersetzt werden, so läfst sich erwarten, dafs durch einen Zusatz von Baryt zu der verkohlten organischen Substanz sowohl ein Verlust an Phosphorsäure, als auch an Chlor vermieden werde. Es liefs sich ferner voraussehen, dafs der in der organischen Substanz enthaltene Schwefel hierbei vollständig in der Form von Schwefelsäure erhalten werden könne. Schon Wackenroder *) hat einen Zusatz von Kalk oder Baryt zu der einzuäschernden Substanz empfohlen, ohne jedoch Versuche damit angestellt zu haben.

Dafs durch Zusatz von Barythydrat zu einer organischen Substanz das Entweichen von Chlor und Phosphorsäure vollständig verhindert werden kann, ergibt folgender Versuch :

*) Archiv der Pharm. LIII, 9.

0,696 Grm. Chlornatrium und 0,647 Grm. krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron wurden mit 1 Grm. Barythydrat und 10 Grm. Zucker eingeäschert. Die Asche gab 1,701 Grm. Chlorsilber und 0,321 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,694 Grm. Chlornatrium und 0,642 Grm. pyrophosphorsaurem Natron.

Schon vor längerer Zeit wurde ein Zusatz von kohlensaurem Kalk oder von Baryt zu der einzuäschernden Substanz in dem hiesigen Laboratorium bei verschiedenen Körpern angewendet, bei welchen ein Verlust an Schwefel und Phosphor unter andern Umständen sich erwarten liefs. In der Regel wurde hierdurch ein weit gröfserer Gehalt an Schwefelsäure und Phosphorsäure in der Asche gefunden. Es fehlte indessen noch der Nachweis, dafs weder ein Verlust an Chlor, noch an Phosphor bei dieser Methode der Einäscherung stattfinde. Diefs ist jetzt geschehen und ich empfehle daher folgende Methode zur Gewinnung der Asche.

Die organische Substanz, in welcher man die unorganischen Bestandtheile bestimmen will, wird getrocknet und in einer Porcellan- oder Platinschale über der Spirituslampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von *reinem* Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dafs die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichts an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht; sie bleibt voluminös und locker, so dafs eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen läfst. Der Rückstand mufs noch einen ansehnlichen Ueberschufs von kohlensaurem Baryt enthalten. Ist diefs nicht der Fall, so kann man einen Verlust von Schwefel oder Phosphor befürchten und thut daher besser, eine neue Portion mit einem gröfseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der eingeäscherte Rückstand wird nun fein gepulvert und innig gemischt,

Was die Ausführung der Analyse betrifft, so werde ich in einer folgenden Abhandlung darauf zurückkommen und erwähne für jetzt nur, dafs man wie gewöhnlich verfahren kann; am besten bestimmt man alle Bestandtheile des Rückstandes und berechnet die gefundene Zusammensetzung nach Abzug von Baryt und Kohlensäure auf 100 Theile. Das in dieser Weise erhaltene Resultat drückt die relativen Mengen der in einem Thier- oder Pflanzenstoffe enthaltenen unorganischen Bestandtheile aus. Um aber die absoluten Mengen derselben zu erfahren, kann man entweder die ganze Operation mit gewogenen Mengen des Pflanzen- oder Thierstoffs vornehmen und die ganze Menge der Asche wägen, oder aber in einem besonderen Versuch die Menge *eines* in dem organischen Körper enthaltenen unorganischen Bestandtheils, z. B. Eisen, Kalk, Chlor etc., ermitteln und somit nach dem bekannten Verhältnifs der übrigen unorganischen Bestandtheile, auch die absolute Menge derselben berechnen.

Der Gehalt an kohlensauren Salzen in einem organischen Stoff läfst sich nach dem früher Mitgetheilten niemals durch die Analyse der Asche mit Sicherheit ermitteln; wenn es von Interesse ist, denselben kennen zu lernen, so müssen directe Versuche mit dem unzerstörten organischen Stoffe angestellt werden. In gleicher Weise ist es häufig nützlich, die in dem organischen Stoffe enthaltene Schwefelsäuremenge durch directe Versuche zu bestimmen, wodurch, im Vergleich mit der ganzen Menge der beim Einäschern gefundenen Schwefelsäure, zugleich die Menge des in organischer Verbindungsweise enthaltenen Schwefels sich ermitteln läfst.

Die beim Verbrennen verschiedener Thiersubstanzen zurückbleibende Asche enthält in manchen Fällen nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen, deren Gegenwart leicht übersehen wird. Bei der Bestimmung der Kohlensäure wird in diesem Falle die von der Zersetzung der Cyansäure herrührende Kohlensäure eine

Ungenauigkeit herbeiführen, weil 1 Aeq. Cyansäure 2 Aeq. Kohlensäure oder 100 Thle. wasserfreier Cyansäure 129 Thle. Kohlensäure geben.

Die Bildung cyansaurer Salze beim Einäschern der Alkalisalze stickstoffhaltiger organischen Säuren ist schon lange beobachtet; so hinterlassen harnsaure Salze beim Verbrennen einen leicht schmelzbaren Rückstand, welcher neben Cyanmetallen auch cyansaure Salze enthält; dafs die cholsauren Alkalisalze beim Einäschern gleichfalls cyansaure Salze liefern, habe ich schon früher mitgetheilt; Liebig *) beobachtete, dafs die Fleischflüssigkeit nach dem Eindampfen und Glühen gleichfalls ein Gemenge von cyansauren Salzen und Cyanmetallen hinterläfst. Da indessen das Vorhandenseyn von cyansauren Salzen in der Asche verschiedener Thiersubstanzen in neuerer Zeit wieder in Zweifel gezogen wurde, so habe ich wiederholte Versuche in dieser Beziehung angestellt und sowohl in der Asche der Ochsengalle, als auch in der Asche des wässerigen Blutauszugs nicht unbedeutende Mengen von Cyansäure nachgewiesen.

Nach Entfernung der kohlensauren Salze in dem wässerigen Auszug der Asche durch Fällen mit Chlorcalcium, brauste derselbe auf Zusatz von Säuren lebhaft auf und in der Flüssigkeit liefsen sich leicht ansehnliche Mengen von Ammoniak nachweisen. Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat konnte man sich von einem Stickstoffgehalt der Asche überzeugen. Man mufs daher bei den Aschenanalysen auf einen Gehalt an Cyansäure Rücksicht nehmen. Am einfachsten zerstört man dieselbe, indem man die Asche mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählig zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten zur Verwandlung der cyansauren Salze in kohlensaure. Man könnte übrigens auch den Stickstoffgehalt der Asche bestimmen und hieraus die Menge der Cyansäure berechnen.

*) Diese Annalen Bd. LXII, S. 340.

	Nach der Formel	gefunden
Nicotin + $\dot{H}$	19,09	18,96
Quecksilber	23,07	22,71
Jod	57,84	58,33.

3) *Nicotin-Quecksilberchlorid-Cyanid.* Diese Verbindung krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen und ist in kaltem und heifsem Wasser und Alkohol leicht und ohne Zersetzung löslich. Die Lösung wird weder kalt noch warm durch Kalilauge gefällt. Uebergiefst man aber die Krystalle mit Kalilauge, so werden sie rothgelb, wie wenn Quecksilberoxyd ausgeschieden würde. Mit Salzsäure entwickeln sie Blausäure.

Man erhält diese Verbindung, wenn man zu einer neutralen Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure ungefähr ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid mischt. Ist das Gemisch zu verdünnt, so kann es ohne Zersetzung durch Abdampfen concentrirt werden.

Ich habe nicht Zeit gehabt, die Zusammensetzung dieser Verbindung mit Sicherheit festzustellen. Ich konnte nur eine Analyse davon machen, bei der ich 60,85 pC. Quecksilber, 17,76 pC. Chlor und 2,46 pC. Cyan erhielt, wonach es scheint, als sey die Verbindung = 2 Nic + 5 Hg Gl + Hg Gy. Indessen ergibt es sich vielleicht bei einer genaueren Analyse, dafs sie eigentlich Nic + 2 Hg Gl + Hg Gy ist, d. h. das zuerst beschriebene Nicotin-Quecksilberchlorid, worin 1 Hg Gl durch 1 Hg Gy vertreten ist.

Verhalten des Arseniks, Antimons und Zinns zu Chlorschwefel;

von *F. Wöhler*.

Es scheint nicht bekannt zu seyn, dafs der Chlorschwefel, das gewöhnliche Chlorür S^2 Gl, mit grofser Heftigkeit durch

Arsenik, Antimon und Zinn vollständig zersetzt wird. Das Verhalten ist folgendes *):

Arsenik, gröblich gepulvert, in einer tubulirten Retorte mit Chlorschwefel übergossen, erhitzt sich nach wenigen Augenblicken bis zum Sieden des letzteren, so dafs ein grofser Theil davon unverändert überdestillirt. Giefst man ihn auf den noch überschüssiges Arsenik enthaltenden Rückstand in der Retorte zurück und läfst die Wirkung mit Hülfe von Wärme vollenden, so wird aller Chlorschwefel zersetzt und es destillirt farbloses, vollkommen reines Arsenikchlorür über. In der Retorte bleibt der ganze Schwefelgehalt des Chlorschwefels mit dem überschüssig angewandten Arsenik zurück.

Auripigment und *Realgar,* selbst im geschmolzenen Zustand, zersetzen unter freiwilliger Erhitzung den Chlorschwefel eben so leicht und destilliren als Arsenikchlorür über.

Antimon verhält sich zum Chlorschwefel eben so; es erhitzt sich damit von selbst bis zum Sieden und destillirt als Antimonchlorid über, welches sich dabei zum Theil in Chlorür verwandelt. Dasselbe Verhalten zeigt das schwarze *Schwefelantimon.*

Zinn, in Gestalt von Feilspähnen, wirkt am heftigsten auf den Chlorschwefel. Da auch hier durch die momentan eintretende heftige Erhitzung ein Theil des Chlorschwefels unverändert überdestillirt, so mufs das Destillat zum zweiten Mal mit Zinn in Berührung gebracht werden. Es destillirt dann als reines Zinnchlorid über. Auf das *Zinnsulfid* (Musivgold) dagegen wirkt der Chlorschwefel nicht zersetzend.

Auf Zink, Eisen, Nickel und Kupfer wirkt er nur wenig und langsam.

---

*) Die Versuche hierüber wurden von Hrn. Stümcke angestellt.

Die Goldberger'sche Rheumatismuskette.

Die fortwährend sich erneuernden Anpreisungen der von Goldberger fabricirten sogenannten Rheumatismusketten machen es zur Pflicht vor einer Prellerei zu warnen, an welcher sich Alle, namentlich die Aerzte betheiligen, welche Herrn Goldberger empfehlende Zeugnisse ausstellen, es sey denn, dafs sie selbst zu den Unwissenden und Betrogenen gehören.

Allerdings werden an der blanken Berührungsstelle zweier Metalle, also z. B. von Kupfer und Zink, die entgegengesetzten Electricitäten entbunden, welche, wenn die Metalle mit der feuchten Haut in Berührung gebracht werden, durch dieselbe strömen, indem sie ihre Wiedervereinigung suchen. — Ist dieser Strom zwischen je zwei Gliedern der Goldberger'schen Kette gleich anfangs so schwach, dafs nur ein Arzt, dem Charlatanerie nicht fremd ist, eine heilkräftige Wirkung desselben versprechen kann, so mufs jeder Strom ganz verschwinden, wenn die Metalle, wie diefs bei der Goldberger'schen Kette alsbald geschieht, sich mit Oxyd überziehen. Der electrische Strom circulirt nicht, ohne eine gleichzeitige Oxydation des Zinks, und die Kette müfste sehr bald auseinanderfallen, wenn eine nur irgend merkliche Strömung der Electricität fortdauerte.

Dafs bei der fortlaufenden Berührung von Metall mit Metall ein Apparat, welcher den Namen einer electrischen Kette verdient, nicht vorhanden ist, weifs Jeder, welcher nur die ersten Elemente physikalischen Wissens besitzt, sowie es andererseits dem Unterrichtetsten nicht gelingen dürfte, eine Bedeutung des in die Goldberger'sche Kette eingeschalteten Glasröhrchens zu finden. — Es kann nur ein offenbarer Betrug genannt werden, wenn Apparate, bei welchen eine heilkräftige Wirkung in's Gebiet der Unmöglichkeit gehört, zu dem Preise eines Thalers verkauft werden, während jeder Mechanikus sie für 6 kr. liefern würde. *Z.*

Ausgegeben den 30. März 1850.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXXIV.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band CVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXXIV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

Inhaltsanzeige des LXXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen *);

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London, 5. Nov. 1849).

VI.

Metamorphosen des Dicyanomelanilins. Bildung des der Cyansäure entsprechenden Gliedes der Anilinreihe.

Unter den Abkömmlingen des Melanilins habe ich unter dem Namen Dicyanomelanilin **) eine Verbindung beschrieben, welche sich durch die Einwirkung des Cyangases auf eine alkoholische Lösung der eben erwähnten Base bildet. Diese Verbindung zeigte in ihrer Constitution die gröfste Aehnlichkeit mit dem Cyananilin; auch sie entsteht durch directe Vereinigung des Melanilins mit dem Cyan, ohne Elimination von Wasserstoff; aber während in der Erzeugung des Cyananilins das ursprüngliche Anilinatom sich nur ein Aequivalent Cyan zueignet, giebt sich die complicirte Structur des Melanilins, welches aus

*) Die früheren Abhandlungen, welche zu dieser Reihe gehören, erschienen Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXXIII, 180.

**) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 129.

der Verschmelzung zweier Anilinatome hervorgeht, auch in seinem Verhalten zum Cyan zu erkennen. Wie aus der Analyse hervorgeht, welche zu der Formel :

$$C_{30}\ H_{13}\ N_5 = Cy_2\ C_{26}\ H_{13}\ N_3$$

führte, verbindet sich in diesem Falle das Melanilin mit zwei Cyanäquivalenten. In der citirten Abhandlung habe ich die grofse Leichtveränderlichkeit des Dicyanomelanilins hervorgehoben; ich habe erwähnt, dafs die Einwirkung der Agentien und vorzüglich der Säuren eine grofse Menge von Zersetzungserscheinungen bedingt, deren genauere Erforschung indessen bis zur Beendigung einiger Versuche über die parallelen Metamorphosen des Cyananilins verschoben wurde.

In den folgenden Blättern will ich die seitdem erhaltenen Resultate mittheilen.

In dem Dicyanomelanilin lassen sich die basischen Eigenschaften des Melanilinatoms noch immer erkennen, obgleich sie weit schwächer hervortreten, als in den durch Substitution entstehenden Abstämmlingen. Ich habe mich vergeblich bemüht, krystallisirte Verbindungen desselben hervorzubringen, während sich die Substitutionsbasen durch die Leichtigkeit auszeichnen, mit der sie Salze bilden; die basische Natur dieses Körpers äufsert sich nur noch in seiner Löslichkeit in Säuren, — selbst Pflanzensäuren —, aus welchen Lösungen er durch Ammoniak oder Kali wieder gefällt werden kann. Diefs gelingt indessen auch nur, wenn die Säurelösung augenblicklich mit einem Alkali versetzt wird; nach kurzer Zeit, deren Dauer mit der Stärke und Concentration der angewendeten Säure wechselt, tritt Zersetzung ein und in der Flüssigkeit ist alsdann keine Spur der Cyanbase mehr enthalten.

Bei der Beschreibung des Cyananilins habe ich erwähnt, dafs auch die Salzlösungen dieser Base sich nur kurze Zeit lang halten; die Umbildung der correspondirenden Melaninbase erfolgt aber weit rascher, und während die Zersetzung

in dem ersten Falle nur allmälig vor sich geht, tritt die Veränderung letzterer Base beinahe augenblicklich ein.

Das Dicyanomelanilin löst sich in Chlorwasserstoffsäure von gewöhnlicher Stärke zu einer klaren, lichtgelben Flüssigkeit, welche alsbald mit Ammoniak gesättigt, die Base unverändert in allen ihren Eigenschaften wieder absetzt; wird dagegen die Auflösung ein Paar Minuten stehen gelassen, so trübt sie sich plötzlich durch ihre ganze Masse und setzt langsam eine blaſsgelbe Substanz von undeutlich krystallinischer Structur ab. Diese Erscheinung tritt fast gleichzeitig mit der Lösung ein, wenn man concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwendet, oder wenn die verdünnte Lösung gelinde erwärmt wird. Die Flüssigkeit, aus welcher sich die neue Verbindung abgesetzt hat, enthält eine beträchtliche Menge Chlorammonium.

Da der gelbliche Körper in Wasser nur wenig löslich ist, so kann er durch Waschen leicht von Chlorwasserstoffsäure befreit werden. Er löst sich, obwohl ziemlich schwierig, in siedendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in etwas besser ausgebildeten Krystallrinden wieder ab. Seine Abneigung gegen den krystallinischen Zustand — häufig scheidet er sich als Harzmasse aus, die nur langsam krystallinische Structur annimmt, — erschwert indessen die Reindarstellung sehr. Zu den folgenden Analysen wurden Proben von verschiedener Darstellung verwendet. Analyse V. bezieht sich auf eine Substanz, welche durch Umkrystallisiren der zu IV. verwendeten Verbindung erhalten worden war.

I. 0,3277 Grm. Substanz gaben 0,8100 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.

II. 0,3160 Grm. Substanz gaben 0,7810 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

III. 0,2805 Grm. Substanz gaben 0,6969 Grm. Kohlensäure und 0,1041 Grm. Wasser.

IV. 0,4175 Grm. Substanz gaben 0,4527 Grm. Platin.
V. 0,5065 Grm. Substanz gaben 0,5657 Grm. Platin.

Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	67,41	67,40	67,76	—	—
Wasserstoff	4,05	4,21	4,12	—	—
Stickstoff	—	—	—	15,38	15,84.

Diese Zahlen lassen sich in die Formel : C_{30} H_{11} N_3 O_4 übersetzen, wie sich aus folgender Vergleichung der Versuchsmittel mit den theoretischen Werthen ergiebt :

			Theorie		Mittel der Versuche
30	Aeq.	Kohlenstoff	180	67,92	67,52
11	„	Wasserstoff	11	4,15	4,12
3	„	Stickstoff	42	15,84	15,40
4	„	Sauerstoff	32	12,09	—
			265	100,00.	

Obige Formel veranschaulicht einfach die Umbildung des Dicyanomelanilins unter dem Einflusse der Säuren; dieser Körper assimilirt nämlich 4 Aeq. Wasser, während sich 2 Aeq. Ammoniak ausscheiden, die mit der angewandten Säure in Verbindung treten :

$$\underbrace{C_{30}\ H_{13}\ N_5}_{\text{Dicyanomelanilin.}} + 4\ HO + 2\ H\ Cl = \underbrace{C_{30}\ H_{11}\ N_3\ O_4}_{\text{Gelber Körper.}} + 2\ H_4\ N\ Cl$$

Eine einfache Methode, diese Gleichung zu controliren, bot sich in der Bestimmung der Stickstoffmenge, welche sich aus einer gegebenen Quantität Dicyanomelanilin bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Form von Ammoniak ausscheidet. Bei einem solchen Versuche wurden folgende Zahlen erhalten :

2,2529 Grm. Dicyanomelanilin gaben 3,9415 Grm. Platinchloridammonium.

100 Theile des Cyankörpers gaben demnach 10,97 Stickstoff; obige Gleichung verlangt 10,65 Theile.

Diese Bestimmung läfst keinen Zweifel über die Zusammensetzung der neuen Verbindung; die gegebene Formel wird überdiefs durch verschiedene Zersetzungserscheinungen bestätigt, die ich später beschreiben will. Allein die gegebene Formel, obwohl sie das atomistische Verhältnifs der Elemente richtig ausdrückt, läfst uns doch über ihre Anordnung völlig im Unklaren. Die rationelle Interpretirung der Analyse bot indessen nach dem vorausgegangenen Studium der Zersetzung des Cyananilins keine Schwierigkeit. Die Umwandlung dieser letzteren Base in oxalsaures Anilin und Ammoniak, oder vielmehr in Verbindungen, welche durch Wasserverlust aus letzteren entstehen, liefert den Schlüssel zur Erkenntnifs der Natur des gelben Körpers, welcher sich als binoxalsaures Melanilin — 4 Aeq. Wasser betrachten läfst.

$$C_{26}\ H_{13}\ N_3,\ HC_2\ O_4 + HC_2\ O_4 = C_{30}\ H_{15}\ N_3\ O_8$$

$$\underbrace{C_{30}\ H_{15}\ N_3\ O_8}_{\text{Binoxalsaures Melanilin.}} - 4\ HO = \underbrace{C_{30}\ H_{11}\ N_3\ O_4}_{\text{Gelber Körper.}}$$

Der Versuch verleiht dieser Betrachtungsweise unzweideutige Bestätigung. Versetzt man die Alkohollösung der gelben Verbindung mit Ammoniak oder Kalilösung, so erstarrt sie alsbald zu einer krystallinischen Masse von reinem Melanilin. Die Mutterlauge enthält eine beträchtliche Menge Oxalsäure. Um jedem Irrthum zu begegnen habe ich das in dieser Reaction reproducirte Melanilin in ein Platinsalz verwandelt und analysirt.

0,3482 Grm. Platinsalz gaben 0,0825 Grm. Platin.

Platinprocente	Platingehalt des Melanilinsalzes
23,69.	23,65.

Die Verbindung, welche durch die Einwirkung der Säuren auf das Dicyanomelanilin entsteht, gehört somit in die sich täglich erweiternde Klasse von Körpern, welche sich von den sauren Salzen des Ammoniaks oder der organischen Basen

durch den Austritt von 4 Aeq. Wasser ableiten lassen. Succinimid (D'Arcet's Bisuccinamid) und Camphorimid (saures, bernsteinsaures und saures, camphorsaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser) waren einige der ersten Glieder dieser Gruppe, welche bekannt wurde und in welchen zu einer gewissen Periode die Präexistenz von Imid (HN) angenommen wurde. In der Anilinreihe sind bereits mehrere Repräsentanten dieser Gruppe von den Herren Laurent und Gerhardt erhalten worden; diese Chemiker haben den Namen Anile vorgeschlagen, so dafs Succinanil, Camphoranil und Phtalanil, die in der Anilinreihe dem Succinimid, Camphorimid und Phtalimid entsprechenden Verbindungen bezeichnen. Die neue Melanilinverbindung könnte man daher mit dem Namen *Melanoximid* oder *Oxamelanil* bezeichnen. Es verdient bemerkt zu werden, dafs ein dem Melanoximid entsprechendes Oxalsäureglied weder in der Ammoniak- noch in der Anilinreihe bis jetzt aufgefunden worden ist.

Körper, welche, wie das Oxamid, die Oxaminsäure, das Succinimid etc. aus anderen durch Wasserelimination entstehen, gehen in der Regel nicht nur durch die Einwirkung der Alkalien, sondern auch unter dem Einflusse der Säuren in die Stammverbindung wieder über. Ich war defshalb begierig zu sehen, wie sich das Melanoximid bei der Behandlung mit Säuren verhalten würde. Dieser Körper wird nur wenig von verdünnten Säuren, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in denen er unlöslich ist, angegriffen; eine alkoholische Lösung verändert sich aber unter dem Einflusse dieser Säuren ziemlich rasch, besonders in der Siedhitze. Kocht man eine solche Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure, so nimmt sie eine tief gelbe Farbe an, während sich der eigenthümliche cyanartige Geruch, dessen ich im Laufe dieser Untersuchung mehrfach gedacht habe, in besonders heftigem Grade entwickelt. Nach einigen Minuten entfärbt sich die Flüssigkeit wieder und es

läfst sich alsdann Oxalsäure sowohl als Melanilin *) ohne Schwierigkeit in der Lösung nachweisen; das Melanoximid absorbirt also seine 4 Aeq. Wasser auch unter dem Einflusse der Säuren wieder. Oxalsäure und Melanilin sind aber keineswegs die einzigen Producte dieser Reaction, denn beim Abkühlen setzt die Lösung lange schöne Nadeln ab, welche weder Oxalsäure noch Melanilin enthalten; neben diesem Körper, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist, findet man eine ziemliche Menge Ammoniak.

Verschiedene der bis jetzt untersuchten Imidverbindungen, wie das Camphorimid und Phtalimid haben die Eigenschaften von schwachen Säuren; sie verbinden sich z. B. mit Silberoxyd. Die eigentliche Natur dieser Producte ist indessen kaum ermittelt. Einige betrachten sie als Verbindungen der Imide mit den Oxyden, nach Andern sind sie Imide, in welchen Wasserstoff durch Silber vertreten ist. Das Melanoximid ist ebenfalls eine schwache Säure, es löst sich in Kali und Ammoniak ohne Zersetzung und kann aus diesen Lösungen mit allen seinen Eigenschaften durch eine Säure wieder niedergeschlagen werden. Bei längerer Berührung mit den Alkalien, besonders wenn sie concentrirt sind, werden jedoch, wie erwähnt, 4 Aeq. Wasser assimilirt, indem oxalsaures Melanilin entsteht. Eine Auflösung von Melanoximid in verdünntem Alkohol giebt, besonders auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, mit salpetersaurem Silberoxyd einen lichtgelben amorphen Niederschlag, dessen Analyse aber nicht zu präcisen Resultaten geführt hat. Beim Glühen hinterliefs er wechselnde Silberprocente (25,41 — 28,57 und 30,5). Eine Verbindung von Melanoximid

*) Die Zurückbildung des Melanilins aus dem Melanoximid mit Hülfe von Säuren wurde ebenfalls durch die Darstellung und Analyse eines Platinsalzes bestätigt, 0,5177 Grm. Salz gaben 0,1206 Grm. = 23,29 pC. Platin. Die Theorie verlangt 23,65 pC. Platin.

mit Silberoxyd zu gleichen Aequivalenten, würde 28,4 pC. Silber enthalten. Zur Annahme einer solchen Verbindung bedarf es jedoch weiterer versuchlicher Belege.

Es blieb nunmehr nur noch übrig zu versuchen, ob sich das Melanoximid, dessen Natur durch die beschriebenen Versuche hinlänglich festgestellt schien, nicht auch direct durch die Einwirkung der Wärme, — entweder allein oder mit Beihülfe von Entwässerungsmitteln, — auf das saure oxalsaure Melanilin würde darstellen lassen. Letzteres Salz habe ich in der Abhandlung über das Melanilin beschrieben *). Hier bot sich indessen sogleich eine Schwierigkeit in der Metamorphose, welche das Melanilin beim Erwärmen erleidet; es erschien keineswegs leicht, die Temperatur so zu reguliren, dafs sich die Reaction auf eine Abscheidung von Wasser beschränke, ohne die rückständige Verbindung zu gefährden. In der That mifslang auch die beabsichtigte Umwandlung vollkommen. Allein der Versuch, obwohl erfolglos im Sinne seiner Anstellung, führte auf der anderen Seite zu einem Resultate, welches ich schon seit längerer Zeit vor Augen gehabt hatte. — Wird das saure oxalsaure Melanilin erhitzt, so schmilzt das Salz und geräth bald in eine Art von Sieden, verursacht durch eine stürmische Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure; gegen das Ende der Operation erscheint ein prachtvolles krystallinisches Sublimat in dem Hals der Retorte, — welches sich bei näherer Untersuchung als Carbanilid erwiefs, — während eine zähe durchsichtige Masse zurückbleibt, die beim Erkalten zu einem festen Harze erstarrt. Das Gas, welches sich in dieser Zersetzung entwickelt, besitzt in auffallendem Grade den characteristischen Geruch, den ich so oft erwähnt habe. In keiner früheren Reaction jedoch hatte ich denselben in so heftigem Grade wahrgenommen und ich begann zu hoffen, den räthselhaften Eigen-

---

*) Diese Annalen LXVII, 129.

thümer desselben, dem ich so oft vergeblich nachgestrebt, diefsmal festzuhalten. Allein meine Bemühungen, ihn aus der Mischung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu condensiren, waren erfolglos; und seine Darstellung gelang erst, als ich das Melanoximid selbst, statt des binoxalsauren Melanilins, der Einwirkung der Wärme unterwarf.

Einwirkung der Wärme auf das Melanoximid. Anilocyansäure (Carbanil).

Bei der trocknen Destillation des Melanoximids beobachtet man dieselben Erscheinungen, welche sich beim Erhitzen des sauren oxalsauren Melanilins zeigen. Die Masse schmilzt und entwickelt reichliche Mengen von Gas, worin jedoch Kohlenoxyd in so hohem Grade vorherrscht, dafs in gewissen Stadien der Reaction Kohlensäure kaum nachzuweisen ist. Während dieser Gasentbindung destillirt eine Flüssigkeit von lichtgelber Farbe und äufserst starkem Geruch, der gleichzeitig an den des Anilins, des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure erinnert; der Dampf dieser Verbindung verursacht die eigenthümliche erstickende Wirkung, welche man beim Einathmen von Blausäure im Schlunde empfindet und reizt zu Thränen in unwiderstehlicher Weise. Kleine Mengen dieses Körpers, welcher keineswegs sehr flüchtig ist, verdampfen in dem sich während des Processes entwickelnden Gase und ertheilen demselben so penetrante Eigenschaften, dafs man es auffangen mufs, um Auge und Nase gegen seine Einwirkung zu sichern. Gegen das Ende der Destillation — und besonders wenn man eine recht hohe Temperatur giebt — wird neben der Flüssigkeit ein fester Körper gebildet, der sich als strahliges Krystallsalz über den Retortenhals verbreitet und selbst bis in die Vorlage hinabsteigt; in der Retorte bleibt eine schwachgefärbte, durchsichtige, harzartige Verbindung, ähnlich dem Rückstand, welcher bei der Destillation des Melanilins erhalten wird. Die Ausbeute an roher

Flüssigkeit beträgt etwa 10 pC. des angewendeten Melanoximids; die Gegenwart von Feuchtigkeit in der zu destillirenden Substanz oder in der Retorte und Vorlage mufs aufs sorgfältigste vermieden werden; sie würde die Ausbeute noch mehr verringern, da sich die Flüssigkeit im Beiseyn von Wasser schnell zersetzt. Diefs Verhalten erklärt auch, wefshalb man in der Destillation des sauren, oxalsauren Melanilins (welche sich von dem Melanoximid, wie erwähnt, nur durch einen Mehrgehalt von 4 Aeq. Wasser unterscheidet) nur Spuren dieser Flüssigkeit erhält; es ist klar, dafs in diesem Falle ihre Bildung mit der Wasserausscheidung zusammenfällt, in Folge dessen nur geringe Mengen der Zersetzung entgehen *).

In der Reinigung der Flüssigkeit mufs die weifse krystallinische Materie, mit welcher sie stets verunreinigt ist, getrennt werden. Diefs kann nicht durch Destillation geschehen; die Siedpunkte der zu trennenden Körper liegen so nahe, dafs das Destillat immer wieder mit Krystallen gemengt ist. Die Scheidung gelingt am besten durch Abkühlung des Gemenges und Filtriren, nachdem sich die Krystalle so vollständig als möglich abgesetzt haben. Da ich nur eine kleine Menge der Flüssigkeit zu meiner Verfügung hatte, so filtrirte ich mit Hülfe des Luftdrucks, indem ich mittelst eines durchbohrten Korkes einen kleinen Trichter in eine Röhre befestigte, aus welcher ein Theil der Luft durch Erwärmen verdrängt war. Beim vollständigen Erkalten wurde die Flüssigkeit durch das feine Filter geprefst, während die Krystalle zurückblieben. Da der Zutritt von Feuchtigkeit in allen Operationen nach Kräften vermieden worden war, so brauchte die Flüssigkeit nunmehr nur noch rectificirt

*) Ich habe die Entwicklung von Wasser zu vermeiden gesucht, indem ich das Melanilinsalz mit wasserfreier Phosphorsäure destillirte. Das Resultat war indessen keineswegs befriedigend; es trat beinahe vollständige Verkohlung ein.

zu werden, um für die Analyse fertig zu seyn. Bei der Destillation in einer Röhre trat bei 178° regelmäfsiges Sieden ein; gegen das Ende der Operation stieg der Siedpunkt langsam bis auf 180°. Das auf diese Weise erhaltene Product war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche den heftigen Geruch in ungeschwächtem Grade besafs.

Für die folgenden Analysen wurden Proben von verschiedener Darstellung angewendet : Kohlenstoffbestimmung I. bezieht sich auf das Product einer ersten Bereitung, die zu einer Periode vorgenommen wurde, zu welcher ich noch unvollständig mit den Eigenschaften der fraglichen Substanz bekannt war. Kohlenstoffbestimmung II. und die Stickstoffbestimmung (III.) wurden mit einer später in gröfserem Mafsstabe dargestellten Substanz angestellt.

I. 0,2041 Grm. Flüssigkeit gaben 0,5226 Grm. Kohlensäure und 0,0810 Grm. Wasser.

II. 0,2610 Grm. Flüssigkeit gaben 0,6720 Grm. Kohlensäure und 0,1020 Grm. Wasser.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde der Dampf der Flüssigkeit über eine lange Lage Natron-Kalk geleitet und mit der resultirenden Mischung der Platindoppelsalze des Anilins und Ammoniums verfahren, wie bei der Analyse des Cyananilins *) angegeben wurde.

III. 0,4557 Grm. Flüssigkeit gaben 0,3830 Grm. Platin.

Procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,83	70,21	—
Wasserstoff	4,40	4,34	—
Stickstoff	—	—	11,92.

*) Diese Annal. LXVI, 129.

Diese Zahlen, besonders wenn wir uns vorzugsweise auf die zweite Analyse verlassen, führen zu der Formel :

$$C_{14}\ H_5\ N\ O_2,$$

welche folgende Werthe verlangt :

14	Aeq.	Kohlenstoff	84	70,58
5	„	Wasserstoff	5	4,20
1	„	Stickstoff	14	11,76
2	„	Sauerstoff	16	13,46
			119	100,00.

Die vorstehende Formel wird durch eine Reihe von sehr präcisen Reactionen unterstützt, welche zusammmengenommen vielleicht einen höheren Grad experimentaler Beweiskraft in sich tragen, als er der Elementaranalyse, selbst der genannten, zugestanden werden dürfte.

Ehe wir jedoch diese Reactionen ins Einzelne verfolgen, wollen wir die Stellung des neuen Körpers kurz fixiren. Diese Stellung ergiebt sich alsbald, wenn wir nachforschen, ob die Ammoniakreihe eine ähnliche Verbindung aufzuweisen hat. Zieht man die elementare Differenz ($C_{12}\ H_4$), welche das Anilin von dem Ammoniak unterscheidet, von der obigen Formel ab, so gelangen wir sogleich zu einem bekannten Ausdruck :

$$C_{12}\ H_7\ N \quad - C_{12}\ H_4 = \quad H_3\ N$$
$$C_{14}\ H_5\ N\ O_2 - C_{12}\ H_4 = C_2\ H\ N\ O_2.$$

Die Formel $C_2\ H\ N\ O_2$ ist die des Cyansäurehydrates und die neue Verbindung repräsentirt somit den Typus Cyansäure in der Anilinreihe; oder mit anderen Worten, der neue Körper steht zu dem Anilin in derselben Beziehung, wie das Cyansäurehydrat zu dem Ammoniak.

Da das Cyansäurehydrat durch sehr bestimmt ausgesprochene Reactionen characterisirt ist, so liefs sich die Analogie beider Verbindungen durch den Versuch leicht nachweisen. Diese Analogie hat sich — es mag schon hier gesagt seyn —

beinahe in allen Richtungen verfolgen lassen, — so dafs ich der Kürze halber und provisorisch die neue Verbindung mit dem Namen *Anilocyansäure* bezeichnen will, obwohl, aus Gründen die aus dem Laufe der Untersuchung erhellen werden, ich nicht im Stande gewesen bin, Verbindungen, welche den cyansauren Salzen entsprächen, hervorzubringen.

Die Einwirkung der Säuren und Basen auf die Anilocyansäure schien sich als Ausgangspunkt der Vergleichung darzubieten. Unter dem Einflusse beider Klassen von Agentien spaltet sich das Cyansäurehydrat unter Zuziehung der Elemente von 2 Aeq. Wasser, in Kohlensäure und Ammoniak. Eine völlig analoge Zersetzungsweise beobachtet man bei der Anilocyansäure; diese Verbindung wird durch Kalilauge sowohl als durch Chlorwasserstoffsäure rasch angegriffen, indem sich entweder Anilin oder Kohlensäure entwickelt, während kohlensaures Kali oder chlorwasserstoffsaures Anilin zurückbleibt.

$$C_2\ H\ N\ O_2 + 2\ HO = H_3\ N + 2\ CO_2$$
$$C_{14}\ H_5\ N\ O_2 + 2\ HO = C_{12}\ H_7\ N + 2\ CO_2.$$

Hat man statt der Chlorwasserstoffsäure concentrirte Schwefelsäure angewendet, so erhält man Sulphanilsäure, wie zu erwarten war. — Das Cyansäurehydrat ist, wie man weifs, auch bei Abwesenheit von Säuren oder Alkalien, noch fähig, Wasser zu fixiren, allein in diesem Falle erstreckt sich die Metamorphose auf 2 Aequivalente.

Das Ammoniak, welches sich in der Zersetzung des ersten entwickelt, verbindet sich mit einem zweiten noch unveränderten Aequivalent Cyansäurehydrat zu Harnstoff (Bicarbamid), während Kohlensäure entweicht. In ähnlicher Weise entwickelt die Anilocyansäure bei der Behandlung mit Wasser Kohlensäure — bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erhitzen — während sich das Oel in eine krystallinische Masse verwandelt.

Die so erzeugten Krystalle sind in Wasser unlöslich, lösen

sich aber in Alkohol; sie haben alle Eigenschaften des Carbanilids *). Zum Ueberflufs wurde eine Verbrennung gemacht.

0,1743 Grm. Krystalle gaben 0,4675 Grm. Kohlensäure und 0,0904 Grm. Wasser.

Procente :

	Carbanilid	Versuch
Kohlenstoff	73,58	73,15
Wasserstoff	5,66	5,76.

Erinnern wir uns, dafs sich der Harnstoff als Bicarbamid betrachten läfst, so springt die Analogie in der Zersetzung beider Cyansäuren unter dem Einflusse des Wassers sogleich in die Augen. Die eine liefert 2 Aeq. Carbamid, die andere 2 Aeq. Carbanilid, wie folgende Gleichungen veranschaulichen :

$$2\,C_2\,H\,N\,O_2 + 2\,HO = C_2\,H_4\,N_2\,O_2 + 2\,CO_2$$

$$C_2\,H_4\,N_2\,O_2 = 2\,(H_2\,N, CO)$$

$$2\,C_{14}\,H_5\,N\,O_2 + 2\,HO = C_{26}\,H_{12}\,N_2\,O_2 + 2\,CO_2$$

$$C_{26}\,H_{12}\,N_2\,O_2 = 2(C_{12}\,H_6\,N, CO).$$

Nicht weniger symmetrisch sind die Veränderungen beider Verbindungen bei der Einwirkung von Anilin oder Ammoniak. Cyansäurehydrat liefert bei der Behandlung mit Anilin, Carbamid-Carbanilid, während bei der Einwirkung auf Anilocyansäure Carbanilid allein auftritt.

$$C_2\,H\,N\,O_2 + C_{12}\,H_7\,N = C_{14}\,H_8\,N\,O_2 = H_2\,N, CO + C_{12}\,H_6\,N, CO$$

$$C_{14}\,H_5\,N\,O_2 + C_{12}\,H_7\,N = C_{26}\,H_{12}\,N\,O_2 = C_{12}\,H_6\,N, CO + C_{12}\,H_6\,N, CO.$$

In derselben Weise bilden Cyansäurehydrat und Ammoniak Harnstoff (Bicarbamid), während die Anilocyansäure in Carbamid-Carbanilid übergeht.

$$C_2\,H\,N\,O_2 + H_3\,N = C_2\,H_4\,N_2\,O_2 = H_2\,N, CO + H_2\,N, CO,$$

$$C_{14}\,H_5\,N\,O_2 + H_3\,N = C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2 = H_2\,N, CO + C_{12}\,H_6\,N, CO.$$

---

*) Diese Annalen LXX, 138.

Diese verschiedenen Reactionen erfolgen augenblicklich auf Zusatz von Ammoniak oder Anilin zur Anilocyansäure, die sogleich krystallinisch erstarrt, während Wärme in beträchtlicher Menge frei wird. Es war nicht unwahrscheinlich, dafs alle Ammonide — ein Ausdruck, welcher sämmtliche durch das Ammoniak repräsentirte Basen bezeichnen möge — ein ähnliches Verhalten zur Anilocyansäure zeigen würden. Da sich von Herrn Nicholson's Untersuchung her noch eine kleine Menge Cumidin in meiner Sammlung befand, so liefs ich diese Base auf die Anilocyansäure einwirken. Das Gemenge erstarrte sogleich zu einer festen Krystallmasse. In zu geringer Menge erhalten, um eine Analyse damit anzustellen, wurde dieses Product nicht weiter untersucht; allein es ist kaum zu bezweifeln, dafs es als eine, dem Carbamid-Carbanilid oder Oxamid-Oxanilid entsprechende Verbindung von Carbanilid mit Carbocumidid angesehen werden mufs, deren Bildung durch die Gleichung :

$$C_{14}\,H_5\,N\,O_2 + C_{18}\,H_{13}\,N = C_{32}\,H_{18}\,N_2\,O_2 = \left\{\begin{matrix} C_{12}\,H_6\,N,\ CO, \\ C_{18}\,H_{12}\,N,\ CO. \end{matrix}\right.$$

ausgedrückt wäre.

Toluidin und selbst Leucolin, welches sich durch seine Abneigung gegen krystallinische Formen auszeichnet, verhalten sich ähnlich.

Die Einwirkung der Anilocyansäure auf die verschiedenen Alkohole, auf Holzgeist, Weinalkohol und Fuselöl und selbst auf Phenylhydrat, giebt nicht weniger bestimmte Resultate; und auch hier läfst sich wiederum die Analogie mit dem Cyansäurehydrat verfolgen.

Die Anilocyansäure löst sich in den verschiedenen Alkoholen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, indem sich klare Flüssigkeiten bilden, welche nach einigen Augenblicken prachtvolle Krystalle absetzen. Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 100°.

Die Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, sind in der Regel Gemenge, aus welchen sich die individuellen Bestandtheile nur schwierig ausscheiden lassen. Ich bin im Augenblick aufser Stande, der Gesellschaft Zahlen vorzulegen, welche die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf eine unzweideutige Art fixiren; allein auf den Grund einiger Annäherungsresultate hin, welche in der Verbrennung *) noch nicht völlig reiner und in unzureichender Menge angewendeter Substanzen erhalten wurden, habe ich mir nichts desto weniger eine bestimmte Ansicht hinsichtlich dieser Körper gebildet.

Die Untersuchungen von Liebig und Wöhler haben gelehrt, dafs die Alkohole entweder ein oder zwei Aeq. Cyansäurehydrat zu fixiren vermögen. Es entstehen auf diese Weise zwei Reihen von Verbindungen, die Urethan- oder Carbamin-

*) Da ich nicht weifs ob und wenn es mir vergönnt seyn wird zu diesem Gegenstand zurückzukehren, so füge ich die in der Verbrennung der Methyl- und Aethylverbindung erhaltenen Zahlen bei. Die Substanzen waren aber in zu geringer Menge dargestellt worden, um eine erfolgreiche Reinigung zuzulassen.

Analyse der Methylverbindung :

0,1970 Grm. Substanz gaben 0,4580 Grm. Kohlensäure und 0,1310 Grm. Wasser.

	Entsprechende Procente	C_{16} H_9 N O_4
Kohlenstoff	63,40	63,57
Wasserstoff	7,38	5,96.

Analyse der Aethylverbindung :

0,1035 Grm. Substanz gaben 0,2533 Grm. Kohlensäure und 0,0620 Grm. Wasser.

	Entsprechende Procente	C_{18} H_{11} N O_4
Kohlenstoff	66,74	65,45
Wasserstoff	6,65	6,66.

Vorstehende Zahlen, obwohl von der Theorie zu weit entfernt, um vollgültiges Zeugnifs für die Existenz der fraglichen Verbindungen abzulegen, verliehen der Annahme derselben nichts desto weniger einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Zur definitiven Feststellung bedarf es indessen characteristischerer Resultate.

säure-Aether (welche auch in vielen anderen Reactionen gebildet werden) und die Allophansäure-Aether.

$$\underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{C_2\ H\ N\ O_2}_{\text{Cyansäurehydrat.}} = \underbrace{C_6\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Urethan. Carbaminsaures Aethyloxyd.}}$$

$$\underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\ \underbrace{C_2\ H\ N\ O_2}_{\text{Cyansäurehydrat.}} = \underbrace{C_8\ H_8\ N_2\ O_6}_{\text{Allophansaures Aethyloxyd.}}$$

Die Anilocyansäure scheint sich analog zu verhalten. Ich habe mich durch die Analyse (siehe Anmerkung) überzeugt, dafs die gewöhnlichen Alkohole durch Absorption von 1 Aeq. Cyansäurehydrat folgende Reihe von Verbindungen liefern :

Methylverbindung $C_{16}\ H_9\ N\ O_4 = C_2\ H_4\ O_2 + C_{14}\ H_5\ N\ O_2$

Aethylverbindung $C_{18}\ H_{11}\ N\ O_4 = C_4\ H_6\ O_2 + C_{14}\ H_5\ N\ O_2$

Amylverbindung $C_{24}\ H_{17}\ N\ O_4 = C_{10}\ H_{12}\ O_2 + C_{14}\ H_5\ N\ O_2$.

Ich kann nicht mit Sicherheit behaupten, dafs auch eine dem Allophansäure-Aether correspondirende Anilocyangruppe existirt; auch wage ich nicht in diesem Augenblick über die aus dem Phenylhydrat entstehende Verbindung ein Urtheil zu fällen.

Wenn wir in den Urethanen eine besondere Säure, die Carbaminsäure, als präexistirend voraussetzen, so müssen die Glieder der vorstehenden Reihe als die Aether der Carbanilsäure oder Anthranilsäure angesehen werden.

$$\underbrace{C_6\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Urethan.}} = \underbrace{C_4\ H_5}, \underbrace{C_2\ H_2\ N\ O_4}_{\text{Carbamins. Aethyloxyd.}}$$

$$\underbrace{C_{18}\ H_{11}\ N\ O_4}_{\text{Anilourethan.}} = \underbrace{C_4\ H_5}, \underbrace{C_{14}\ H_6\ N\ O_4}_{\text{Carbanilsaures oder anthranils. Aethyloxyd.}}$$

Ich weifs nicht, ob diese Körper in der That Anthranilsäure enthalten, oder ob sie den wahren Anthranilsäure-Aethern nur isomer sind, obwohl erstere Ansicht mir wahrscheinlicher erscheint. Gerne hätte ich die Untersuchung dieser Verbindungen

weiter verfolgt; sie bieten unter mehr als einem Gesichtspunkte besonderes Interesse dar, denn wir dürfen mit Sicherheit erwarten, dafs sie ähnlich den Cyansäure-Aethern unter dem Einflüsse von Agentien, die Kohlensäure fixiren, in eine neue Reihe von Basen übergehen werden, welche aus dem Anilin durch die Substitution der Alkoholradicale für Wasserstoff entstehen. Allein durch Mangel an Material gehindert, diese schönen Reactionen weiter zu verfolgen, mufs ich die Vollendung dieser Untersuchung bis zur Entdeckung einer einfacheren Methode, die Anilocyansäure in gröfserer Menge zu gewinnen, verschieben. Die Darstellung des Anilins aus Indigo oder Benzol, seine Reinigung und Umwandlung in Melanilin; die Behandlung dieser Base mit Cyangas und die Ueberführung des auf diese Weise erhaltenen Dicyanomelanilins in Melanoximid, das wieder nur eine geringe Ausbeute von Anilocyansäure liefert — diese lange und complicirte Reihe von Metamorphosen hat nicht wenig Zeit und Mühe in Anspruch genommen. Auch kann ich hier nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich meinen Assistenten, den Herren Nicholson und Abel zu Dank verpflichtet bin für den Eifer und die Geschicklichkeit, mit denen sie mich bei der langwierigen Untersuchung über die flüchtigen organischen Basen unterstützt haben.

Nachdem ich in den vorhergehenden Abschnitten versucht habe, die Natur der Anilocyansäure festzustellen, mufs ich nochmals zu den Bedingungen zurückkehren, unter welchen sich dieser Körper bildet, und um wo möglich die Beziehungen desselben zu dem Melanoximid, aus welchem er entsteht, zu ermitteln.

Die Zersetzung eines so complicirten Atomes, wie wir es in dem Melanoximid haben, durch die Wärme, mufs natürlich ein sehr verwickelter Procefs seyn; auch zeigt die Mannichfaltigkeit der gleichzeitig gebildeten Producte — Kohlenoxyd Kohlensäure, Anilocyansäure, krystallinisches Sublimat und

harziger Rückstand — dafs sich in dieser Reaction verschiedene Metamorphosen neben einander vollenden. Ich gestehe offen, dafs ich nicht im Besitze hinreichender Thatsachen bin, um von sämmtlichen Erscheinungen dieser Umbildung eine genügende Erklärung zu geben und biete die folgenden Bemerkungen nur als den allgemeinen Ausdruck der Ansicht, welche ich mir über diesen Vorgang gebildet habe, indessen ich von Anderen eine befriedigendere Interpretation der verschiedenen Thatsachen erwarte.

Um das Verhalten des Melanoximids unter dem Einflusse einer höheren Temperatur verständlich zu machen, wird es rathsam seyn, einige Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Melanilin selbst vorauszuschicken.

Einwirkung der Wärme auf das Melanilin.

Das Melanilin kann, wie bereits früher bemerkt wurde, der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; zwischen 120 und 130° schmilzt die Base und erstarrt nach dem Erkalten mit krystallinischer Structur. Erhitzt man es aber zu einer zwischen 150 und 170° liegenden Temperatur, so tritt Zersetzung ein.

Bei dieser Temperatur destilliren farblose Anilintropfen über, anfangs ohne Beimischung von Ammoniak, nach und nach aber unter gleichzeitiger Ammoniakentwickelung. Diese kann nicht vermieden werden, auch wenn man die Temperatur ziemlich weit unter 170° hält; darüber hinaus erhitzt entwickelt das Melanilin reichlich Ammoniak. Es gelang auf keine Weise die Temperatur so zu reguliren, dafs sich nur Anilin erzeugt hätte. Diese Bemerkungen reichen hin um anzudeuten, wie schwer es seyn mufs, den Rückstand der Destillation von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dieser Rückstand ist eine durchsichtige, schwach gefärbte, spröde Harzmasse, welche unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkohol, obwohl schwierig, zu einer

sehr langsam filtrirenden Flüssigkeit löst. Es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen, allein — wie es scheint — in verändertem Zustande. Der Melanilinrückstand wurde wiederholt analysirt; ich führe folgende Verbrennungen an, welche mit Proben verschiedener Darstellung vorgenommen wurden.

I. 0,1927 Grm. Substanz gaben 0,5108 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.

II. 0,3730 Grm. Substanz gaben 1,0043 Grm. Kohlensäure und 0,1710 Grm. Wasser.

III. 0,2970 Grm. Substanz gaben 0,8017 Grm. Kohlensäure und 0,1360 Grm. Wasser.

IV. 0,3185 Grm. Substanz gaben 0,8670 Grm. Kohlensäure und 0,1525 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	72,29	73,43	73,62	74,24
Wasserstoff	5,65	5,09	5,08	5,32.

Unter diesen Analysen scheint mir Kohlenstoffbestimmung I. das meiste Vertrauen zu verdienen. Der hierzu verwendete Rückstand war mit der gröfsten Sorgfalt dargestellt worden; in seiner Bildung hatte sich nur sehr wenig Ammoniak entwickelt. Um mich der Abwesenheit mechanisch eingeschlossenen Anilins zu versichern, war derselbe in mit wenig Chlorwasserstoffsäure versetztem Alkohol gelöst und durch Wasser wieder niedergeschlagen, alsdann mit verdünntem Ammoniak gewaschen und getrocknet worden. Für die übrigen Verbrennungen war der Rückstand nur durch Erhitzen erhalten worden. Die Zahlen der ersten Kohlenstoffbestimmung, lassen sich, wenn man die Differenz als Stickstoff betrachtet, in die Formel

$$C_{54}\ H_{25}\ N_7$$

übersetzen, welche folgende Werthe verlangt :

54 Aeq.	Kohlenstoff	324	72,49
25 „	Wasserstoff	25	5,59
7 „	Stickstoff	98	21,92
1 „	Melanilin Rückstand	447	100,00.

Die einfachste Interpretirung dieser Formel läfst den Rückstand als eine Verbindung von Anilin-Mellon mit Anilin ansehen.

Mellon $C_6 \; N_4$

Anilin-Mellon $C_6 \; N_4 \; (C_{12} \; H_4) = C_{18} \; H_4 \; N_4$

$$C_{54} \; H_{25} \; N_7 = C_{18} \; H_4 \; N_4 + 3 \; C_{12} \; H_7 \; N.$$

Stellt diese Formel wirklich die Zusammensetzung des fraglichen Körpers dar, so würde seine Bildung durch die Trennung von 2 Anilinatomen von 3 Aeq. Melanilin erfolgen.

$$3 \; C_{26} \; H_{13} \; N_3 = C_{78} \; H_{39} \; N_9$$
$$2 \; C_{12} \; H_7 \; N = \underline{C_{24} \; H_{14} \; N_2}$$
$$C_{54} \; H_{25} \; N_7.$$

Ich habe obige Formel durch die Bestimmung des Verlustes zu controliren gesucht, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet. Die folgenden Versuche zeigen, dafs die Einwirkung der Wärme eine Reihe von Veränderungen bedingt, deren verschiedene Phasen sich nur schwierig im Einzelnen fassen lassen, da mehrere Zersetzungen nebeneinander herzulaufen scheinen.

Mehrere Stunden einer Temperatur von 150 bis 170° ausgesetzt, zeigte das Melanilin folgende Verluste.

I. 0,2993 Grm. Melanilin verloren 0,0910 Grm. = 30,40 pC.
nach einer weiteren Stunde 0,0937 Grm. = 31,30 pC.

II. 0,2980 Grm. Melanilin verloren 0,0867 Grm. = 29,09 pC.
nach einer weiteren Stunde 0,0970 Grm. = 32,55 pC.

III. 0,6517 Grm. Melanilin verloren 0,2005 Grm. = 30,76 pC.

IV. 2,1840 Grm. Melanilin verloren 0,682 Grm. = 31,22 pC.

Bei weiterer Fortsetzung des Versuchs entwickelte sich reichlich Ammoniak und der Verlust stieg nach und nach auf 35 und selbst auf 37 pC. Aus diesen Versuchen ersieht man,

dafs das Melanilin bei der angedeuteten Temperatur beiläufig 30 pC. Anilin verliert und dafs die Zersetzung hierauf in eine neue Phase tritt, in welcher sich anfangs langsam, später reichlich Ammoniak ausscheidet. Der theoretische Verlust — wenn man annimmt, dafs sich 2 Anilinatome von 3 Aeq. Melanilin trennen, — beträgt 29,28 pC.; allein die Unmöglichkeit, einer Ammoniakentwickelung ganz vorzubeugen, dürfte sowohl erklären, warum in allen Fällen ein etwas gröfserer Verlust beobachtet wurde, als auch wefshalb der Kohlenstoff der oben angeführten Verbrennungen meist etwas zu hoch, der Wasserstoff aber etwas zu niedrig ausgefallen ist.

Ohne daher die späteren Veränderungen des Melanilins in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen, werden wir uns von der Wahrheit nicht weit entfernen, indem wir annehmen, dafs in einem gewissen Stadium der Reaction der Melanilinrückstand vorzugsweise aus einem Körper

$$C_{54}\ H_{25}\ N_7 = C_{18}\ H_4 N_4 + 3\ C_{12}\ H_7\ N$$

besteht, welcher sich als eine Verbindung von Anilin-Mellon mit Anilin ansehen läfst.

Diese Betrachtungsweise hat überdiefs zwei Analogien für sich. Die Substanz, welche Liebig in der Destillation des Schwefelcyanammoniums erhalten und unter dem Namen Melam beschrieben hat, kann als eine Verbindung von 2 Aeq. Mellon mit 3 Aeq. Ammoniak angesehen werden

$$C_{12}\ H_9\ N_{11} = 2\ C_6\ N_4 + 3\ H_3\ N,$$

und es ist bekannt, dafs sie sich dieser Ansicht gemäfs bei der Einwirkung der Wärme zerlegt.

Laurent *) hat ferner in der Destillation des Chlorcyananilids einen Körper erhalten, dessen Eigenschaften denen des Melanilinrückstands sehr nahe stehen und welcher seiner

*) Ann. Chim. Phys. [3] XXII, 97.

Bildungsweise gemäfs, höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen, gewifs

$$C_{30}\ H_{11}\ N_5 = C_{18}\ H_4\ N_4 + C_{12}\ H_7\ N$$

enthält, d. h. Anilin-Mellon + 1 Aeq. Anilin.

Einwirkung der Wärme auf der Melanoximid.

Der vorstehende Paragraph über das Verhalten des Melanilins in der Wärme, obwohl nur unvollständig durch Versuche belegt, wird nichtsdestoweniger das Verständnifs der Umwandlungen, welche das Melanoximid in seinem Uebergang in Anilocyansäure erleidet, wesentlich erleichtern.

Das Melanoximid, die Anilocyansäure und das Cyansäurehydrat sind sämmtlich Verbindungen derselben Ordnung; sie alle lassen sich entstanden denken aus sauren Salzen durch Elimination von 4 Aeq. Wasser.

Das Melanoximid ist, wie wir gesehen haben, saures oxalsaures Melanilin — 4 Aeq. Wasser, die Anilocyansäure saures kohlensaures Anilin — 4 Aeq. Wasser, wefshalb sie auch als Anilocarbimid oder in Gerhardt und Laurent's Nomenclatur als Carbanil bezeichnet werden könnte, das Cyansäurehydrat endlich ist Carbimid oder doppelt kohlensaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser. In die folgende Tabelle, welche die Formeln dieser verschiedenen Substanzen darstellt, schalte ich als zweites Glied das Melanocarbimid ein, eine noch zu entdeckende Verbindung, welche zu einem Melanilin-Bicarbonat in derselben Beziehung stehen würde, wie die Anilocyansäure und das Cyansäurehydrat zu den doppelt kohlensauren Salzen des Anilins und Ammoniaks.

Melanoximid	$C_{30}H_{11}N_3O_4 + 4HO = C_{26}H_{13}N_3, 2HC_2O_4$
Melanocarbimid	$C_{28}H_{11}N_3O_2 + 4HO = C_{26}H_{13}N_3, 2HCO_3$ (?)
Anilocarbimid Anilocyansäure	$C_{14}H_5\ N\ O_2 + 4HO = C_{12}H_7\ N,\ 2HCO_3$
Carbimid Cyansäurehydrat	$C_2\ H\ N\ O_2 + 4HO = H_3\ N,\ 2HCO_3$.

Erinnert man sich, dafs in der Destillation des Melanoximids eine reichliche Einwickelung von Kohlenoxyd stattfindet, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dafs das erste Product der Einwirkung der Wärme in der That aus Melanocarbimid besteht :

$$\underbrace{C_{30}\ H_{11}\ N_{3}\ O_{4}}_{\text{Melanoximid.}} - 2\ CO = \underbrace{C_{28}\ H_{11}\ N_{3}\ O_{2}}_{\text{Melanocarbimid.}}$$

Dieses Melanocarbimid würde alsdann die Anilocyansäure oder das Anilocarbimid in derselben Weise liefern, wie das Melanilin Anilin entwickelt. Nehmen wir an, dafs die Zersetzung beider Körper parallel sey, so läfst sich die Einwirkung der Wärme auf das Melanocarbimid durch folgende Formeln darstellen :

$$3\ C_{28}\ H_{11}\ N_{3}\ O_{2} = C_{84}\ H_{33}\ N_{9}\ O_{6}$$
$$-\ 2\ C_{14}\ H_{5}\ N\ O_{2} = C_{28}\ H_{10}\ N_{2}\ O_{4}$$
$$C_{56}\ H_{23}\ N_{7}\ O_{2}.$$

Der Rückstand, welcher bei der Destillation des Melanoximids in der Retorte bleibt und in seinen physikalischen Eigenschaften in hohem Grade dem Melanilinrückstand gleicht, würde somit auch seiner Zusammensetzung nach als eine Verbindung von ähnlicher Ordnung erscheinen, indem es sich als Anilin-Mellon + 2 Aeq. Anilin + 1 Aeq. Anilocyansäure betrachten liefse.

Melanilinrückstand $C_{54}H_{23}N_{7} = C_{18}H_{4}N_{4} + 2\,C_{12}H_{7}N + C_{12}H_{7}N$
Melanoximidrückst. $C_{56}H_{23}N_{7}O_{2} = C_{18}H_{4}N_{4} + 2\,C_{12}H_{7}N + C_{14}H_{5}NO_{2}$.

Ich habe einen derartigen Rückstand analysirt, allein die völlige Abwesenheit jeder Garantie für die Reinheit und Individualität der zurückbleibenden Materie und die Schwierigkeit — um nicht zu sagen Unmöglichkeit — eine nicht krystallinische und nicht flüchtige Substanz zu reinigen, müssen natürlich die Genauigkeit der erhaltenen Resultate sehr beeinträchtigen.

I. 0,3080 Grm. Rückstand gaben 0,8050 Grm. Kohlensäure und 0,1140 Grm. Wasser.

II. 0,2070 Grm. Rückstand gaben 0,2885 Grm. Platin.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	71,28	—
Wasserstoff	4,14	—
Stickstoff	—	19,77.

Obige Formel verlangt folgende Werthe :

56	Aeq.	Kohlenstoff	336	71,04
23	„	Wasserstoff	23	4,86
7	„	Stickstoff	98	20,72
2	„	Sauerstoff	16	3,38
			473	100,00.

Die Umwandlung des Melanoximids in Anilocyansäure würde sich demnach in folgender Gleichung darstellen :

$$\underbrace{3\ C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid.}} = 6\ CO + \underbrace{2\ C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure.}} + \underbrace{C_{56}H_{23}N_7O_2}_{\text{Rückstand.}}$$

Die in dem zweiten Theile dieser Gleichung aufgezählten Producte sind indessen keineswegs die einzigen Producte der Reaction. Ich habe wiederholt erwähnt, dafs sich gleichzeitig mit dem Kohlenoxyd eine gewisse Menge Kohlensäure entwickelt. Letztere scheint indessen das Resultat einer secundären Zersetzung zu seyn, denn in Betreff des Verhältnisses, in welchem sie sich zu dem Kohlenoxyd entwickelt, habe ich weder in verschiedenen Versuchen, noch in den verschiedenen Stadien desselben Versuches übereinstimmende Resultate erhalten.

Ein weiteres secundäres Product ist das krystallinische Sublimat, welches sich besonders gegen das Ende des Versuchs, wenn die Temperatur sehr beträchtlich gesteigert worden ist, erzeugt. Diese Materie, welche sich, wenn die Einwirkung dieser hohen Temperatur einige Zeit ausdauert, in Gestalt einer krystallinischen Bekleidung über den Retortenhals ausbreitet, wurde gesammelt, zwischen Filtrirpapier geprefst

und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse gab sie als reines Carbanilid zu erkennen.

0,2880 Grm. Substanz gaben 0,7774 Grm. Kohlensäure und 0,1480 Grm. Wasser.

	Versuchsprocente	C_{13} H_6 N O
Kohlenstoff	73,61	73,58
Wasserstoff	5,71	5,66.

Die Reactionen und Eigenschaften der Verbindung stimmen gleichfalls mit denen des Carbanilids von anderer Abkunft überein.

In welcher Art nun, kann man fragen, bildet sich das Carbanilid in der Destillation des Melanoximids? Ich glaube, dafs man dieser Bildung auf zweierlei Weise Rechnung tragen kann. Nehmen wir an, dafs bei der hohen Temperatur, unter deren Einflufs sich die Umbildung vollendet, eine gewisse Menge Wasserstoff uud Sauerstoff aus dem Rückstand in der Form von Wasser entwickelt wird. Dieses Wasser trifft mit dem Dampfe der Anilocyansäure, welcher die Retorte füllt, zusammen; augenblicklich bildet sich Carbanilid unter Entwickelung von Kohlensäure.

$$C_{14}\ H_5\ N\ O_2 + HO = C_{13}\ H_6\ N\ O + CO_2.$$

Wir haben in der That oben gesehen, dafs sich diese Gleichung auf das bestimmteste im Versuche bestätigt und es mag hier nochmals erwähnt werden, dafs die Unmöglichkeit, Anilocyansäure aus dem sauren oxalsauren Melanilin direct zu erhalten, einfach in der Entwickelung der 4 Wasseräquivalente ihre Erklärung findet, welches das letztere mehr enthält, als das Melanoximid und welche mehr als hinreichend sind, um jede Spur von Anilocyansäure in Carbanilid und Kohlensäure zu verwandeln, was denn auch hinreichend die starke Kohlensäureentwickelung und die reichliche Sublimation von Carbanilid in der Destillation des sauren oxalsauren Melanilins erklärt.

Die angeführte Reaction würde somit nicht nur für die Gegenwart des Carbanilids, sondern auch für die der Kohlensäure unter den Destillationsproducten des Melanoximids Rechenschaft ablegen.

Allein, obwohl es kaum zu bezweifeln ist, dafs ein Procefs, wie der angeführte, in der Bildung des Carbanilids mitwirkt, so dürfte nichtsdestoweniger die gröfsere Menge der in der Destillation des Melanoximids erzeugten Krystalle einer anderen Reaction angehören. Indem wir nochmals zu dem Ausdruck zurückkehren, der sich für den Melanoximidrückstand gestaltete, finden wir, dafs in der theoretischen Formel :

$$C_{56}.H_{23}\ N_7\ O_2 = C_{18}\ H_4\ N_4 + 2\ C_{12}\ H_7\ N + C_{14}\ H_5\ N\ O_2,$$

zu welcher wir gelangten, gleichzeitig neben dem Anilin-Mellon auch Anilin und Anilocyansäure figuriren. Bei der Betrachtung der Reactionen, welche die letztere Substanz characterisiren, habe ich aber erwähnt, dafs sie sich mit dem Anilin zu einer Krystallmasse von reinem Carbanilid vereinigt.

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ N\ O_2}_{\text{Anilocyansäure.}} + \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}} = 2\ \underbrace{C_{13}\ H_6\ N\ O}_{\text{Carbanilid.}}$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die gröfsere Menge des die Anilocyansäure gegen das Ende der Destillation begleitenden Carbanilids in einer ähnlichen Reaction entsteht, indem sich unter dem Einflusse einer sehr hohen Temperatur die Elemente von 1 Aeq. Anilocyansäure von dem Rückstande trennen, welcher sich auf diese Weise in Anilin-Mellon mit 1 Aeq. Anilin, welches, wie erwähnt, Laurent in der Destillation des Chlorcyananilids erhalten hat, verwandeln würde.

1 Aeq. Melanoximid-Rückstand	$C_{18}H_4N_4 + 2C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2 = C_{56}H_{23}N_7O_2$
2 Aeq. Carbanilid	$C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2 = C_{26}H_{12}N_2O_2$
1 „ Laurent'sches Anilin-Mellon	$C_{18}H_4N_4 + C_{12}H_7N = C_{30}H_{11}N_5.$

Diese Ansicht bestätigt sich auch theilweise durch den Versuch. Eine Probe des Melanoximidrückstandes, welcher einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden war, so dafs man annehmen darf, dafs jede Spur von Anilocyansäure und Carbanilid ausgetrieben sey, gab bei der Analyse folgende Resultate.

0,3708 Grm. Substanz gaben 0,9146 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.

Procente :

Kohlenstoff	67,27
Wasserstoff	4,54.

Die Formel :

$$C_{30}\ H_{11}\ N_{5}$$

verlangt folgende Werthe :

30	Aeq.	Kohlenstoff	108	68,97
11	„	Wasserstoff	11	4,21
5	„	Stickstoff	70	26,82
1	„	Anilin-Mellon +1 Aeq. Anilin	261	100,00.

Möglich, dafs der Kohlenstoffverlust von unvollkommener Verbrennung herrührt, da diese Rückstände nur sehr schwierig verbrennen. Mag dem indessen seyn wie ihm wolle, ich lege keinen sehr grofsen Werth auf die Analyse dieser amorphen, bei sehr hoher Temperatur zurückbleibenden Körper und möchte die vorstehenden Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Melanilin und Melanoximid mehr als eine Probabilitätstheorie, als eine strenge Interpretirung unzweideutiger Thatsachen angesehen wissen.

Hiermit ist die Mittheilung der im Laufe dieser Untersuchung in Betreff der Anilocyansäure gemachten Erfahrungen geschlossen und es bleibt jetzt nur noch übrig, einige Beziehungen, in welchen diese Verbindung mit andern Körpergruppen steht, kurz anzudeuten. Im Anfang dieses Jahres hat

Herr **Wurtz** einige sehr wichtige Versuche über die Metamorphosen der Cyansäureäther veröffentlicht.

In diesen Aethern, gerade wie in der Anilocyansäure, lassen sich die ursprünglichen Gewohnheiten des Cyansäurehydrats in seinem Verhalten zu anderen Substanzen, fast nach allen Richtungen hin verfolgen. Wir haben auf diese Weise eine Reihe von Verbindungen erhalten, als deren Typus sich das Cyansäurehydrat betrachten läfst.

$$\underbrace{C_2\ H\ N\ O_2}_{\text{Cyansäure-hydrat.}} \quad \underbrace{C_2\ H\ N\ O_2\ (C_2\ H_2)}_{\text{Methylocyansäure oder cyansaures Methyloxyd.}} \quad \underbrace{C_2\ H\ N\ O_2\ (C_4\ H_4)}_{\text{Aethylocyansäure oder cyansaures Aethyloxyd.}}$$

$$\underbrace{C_2\ H\ N\ O_2\ (C_{10}\ H_{10})}_{\text{Amylocyansäure oder cyansaures Amyloxyd.}} \quad \underbrace{C_2\ H\ N\ O_2\ (C_{12}\ H_4)}_{\text{Anilocyansäure oder cyansaures Phenyloxyd.}}$$

Alle diese Substanzen sind fähig, direct ein Aeq. Ammoniak zu fixiren und auf diese Weise die Bildung dem Harnstoff entsprechender Verbindungen zu veranlassen.

$$\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}} \quad \underbrace{C_2\ H_4\ N_2\ O_2\ (C_2H_2)}_{\text{Methyloharnstoff.}} \quad \underbrace{C_2\ H_4\ N_2\ O_2\ (C_4H_4)}_{\text{Aethyloharnstoff.}}$$

$$\underbrace{C_2\ H_4\ N_2\ O_2,\ (C_{10}\ H_{10})}_{\text{Amyloharnstoff.}} \quad \underbrace{C_2\ H_4\ N_2\ O_2,\ (C_{12}\ H_4)}_{\text{Aniloharnstoff, Carbamid-Carbanilid.}}$$

Bei der Berührung mit Wasser absorbiren 2 Aeq. dieser Cyansäuren 2 Aeq. Wasser, indem sich 2 Aeq. Kohlensäure entbinden, es entstehen Verbindungen, welche dem Carbamid entsprechen, in welchem Falle der Harnstoff als Bicarbamid figurirt.

$$\underbrace{H_2N,\ CO;\ H_2N,\ CO}_{\text{Harnstoff, Bicarbamid.}} \quad \underbrace{H_2\ N,\ CO\,(C_2H_2)}_{\text{Methylocarbamid.}} \quad \underbrace{H_2\ N,\ CO\ (C_4H_4)}_{\text{Aethylocarbamid.}}$$

$$\underbrace{H_2\ N,\ CO\ (C_{10}\ H_{10})}_{\text{Amylocarbamid.}} \quad \underbrace{H_2\ N,\ CO\ (C_{12}\ H_4)}_{\text{Anilocarbamid, Carbanilid, Phenylocarbamid.}}$$

Endlich unter dem Einflusse der Alkalien absorbiren die verschiedenen Cyansäuren 2 Aeq. Wasser, indem sich eine

Reihe gepaarter Ammoniake bildet, während Kohlensäure austritt:

H_3N;	$H_2N(C_2H_2)$;	$H_2N(C_4H_4)$;	$H_2N, (C_{10}H_{10})$;	$H_2N(C_{12}H_4)$
Ammoniak.	Methylammoniak, Methylamin.	Aethylammoniak, Aethylamin.	Amylammoniak Amylamin *).	Phenylammoniak, Phenylamin-Anilin.

In der vorstehenden Zusammenstellung tritt die Analogie der verschiedenen Verbindungen hinreichend ans Licht; sie bedarf keines weiteren Commentares. Ich will hier nur noch hervorheben, wie sich aus diesen Analogien der alkoholische Character des Phenylhydrats mehr und mehr herauszustellen scheint. In der Anilocyansäure (cyansaures Phenyloxyd) reiht sich ein neues Glied an die Phenylgruppe, in welcher bereits die wichtigsten Verbindungen der Weinalkoholreihe vertreten sind:

Alkohol	$C_4 H_5 O, HO$
Aethylschwefelsaurer Baryt	$C_4 H_5 SO_4, Ba SO_4$
Aethylchlorid	$C_4 H_5 Cl$
Aethylcyanid; Metacetonitril	$C_4 H_5 Cy = C_6 H_5 N$
Metacetonsäure	$C_6 H_6 O_4$
Metacetonsäure; Aether	$C_4 H_5, C_6 H_5 O_4$
Cyans. Aethyloxyd; Aethylocyansäure	$C_4 H_5, C_2 N O_2$
Aethylocarbamid; Carbäthylamid	$C_5 H_6 N O$
Aethylharnstoff	$C_6 H_8 N_2 O_2$
Aethylammoniak; Aethylamin	$C_4 H_7 N$
Phenylhydrat	$C_{12} H_5 O, HO$
Phenylschwefelsaurer Baryt	$C_{12} H_5 SO_4, Ba SO_4$
Phenylchlorid	$C_{12} H_5 Cl$ (?)
Phenylcyanid; Benzonitril	$C_{12} H_5 Cy = C_{14} H_5 N$
Benzoësäure	$C_{14} H_6 O_4$
Benzoësaures Phenyloxyd	$C_{12} H_5, C_{14} H_5 O_4$
Cyans. Phenyloxyd, Anilocyansäure	$C_{12} H_5, C_2 N O_2$
Phenylocarbamid; Carbanilid	$C_{13} H_6 N O$
Phenylharnstoff; Anilinharnstoff	$C_{14} H_8 N_2 O_2$
Phenylamin; Anilin	$C_{12} H_7 N$.

*) Herr Wurtz gebrauchte für diese Verbindung den Namen Valeramin, mir scheint indessen, dafs die Benennung Amylamin bezeichnender ist.

Da die Darstellung der Anilocyansäure, wie bemerkt, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist, so veranlafste mich natürlich der neue Gesichtspunkt, unter welchem sich diese Verbindung darstellt, wenn man sie als cyansaures Phenyloxyd betrachtet, zu versuchen, ob sie sich nicht, ähnlich wie die Cyansäureäther, würde gewinnen lassen. Die letzteren und die entsprechende Anilinverbindung, obwohl, wie wir gesehen haben, in ihrem Verhalten vollkommen analog, weichen nichts desto weniger in ihrer Darstellungsweise sehr von einander ab; denn während man die Cyansäureäther, wie so viele andere zusammengesetzten Aether, durch Destillation von äthylschwefelsauren mit cyansauren Salzen leicht erhält, während diese Aether in der That den Ausgangspunkt für die Alkoholbasen abgeben, läfst sich die Anilocyansäure nur auf Umwegen und mit Schwierigkeiten aus der Phenylbase selber construiren.

Das cyansaure Phenyloxyd scheint indessen unter den Bedingungen, welche die Entstehung der gewöhnlichen Cyansäureäther veranlassen, nicht zu entstehen; wenigstens habe ich vergeblich eine Mischung von phenylschwefelsaurem Baryt mit cyansaurem Kali der Destillation unterworfen. Die kleinste Menge Anilocyansäure würde in diesem Falle durch die Nase entdeckt worden seyn, allein sie wird unter diesen Umständen nicht gebildet *). Gelegentlich dieses Versuchs habe ich auch

*) Es mögen hier noch einige andere erfolglose Versuche, die Anilocyansäure auf andern Wegen zu gewinnen, erwähnt werden. Diese Verbindung enthält die Elemente der Anthranilsäure oder des Salicylamids — 2 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{C_{14}\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Anthranilsäure, Salicylamid.}} - 2\ HO = \underbrace{C_{14}\ H_5\ N\ O_2}_{\text{Anilocyansäure.}}$$

Ich habe sowohl Anthranilsäure als auch Salicylamid mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen; es bildet sich hierbei keine Anilocyansäure. Die Reaction geht offenbar zu weit. Wenn man Anthranilsäure anwendet, so wird beinahe die ganze Masse verkohlt.

phenylschwefelsauren Baryt mit Cyankalium destillirt, in der Hoffnung, Phenylcyanid oder Benzonitril zu erhalten, eine Darstellungsweise, welche einiges Interesse zu bieten schien, insofern sie uns würde gestattet haben, von dem Phenylhydrat aufwärts die Benzoësäure zu erreichen, gerade, wie wir bereits aus den gewöhnlichen Alkoholreihen durch das Cyanid oder Nitril zu der Säure gelangen können, welche dem auf der Leiter nächst höher stehenden Alkohol angehört. Die Destillation von phenylschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium liefert indessen kein Benzonitril.

Dafs unter den Bedingungen, welche die Bildung der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen so leicht hervorrufen, die Darstellung des cyansauren Phenyloxyds und des Phenylcyanids nicht gelungen ist, zeigte schon hinreichend, dafs die Eigenschaften des Phenylalkohols in vieler Hinsicht von denen der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ (n = 2, 4, 6 etc.) abweichen; es würde in der That nicht schwer fallen, eine Menge anderer Verschiedenheiten hervorzuheben. Allein wir dürfen nicht vergessen, dafs der Phenylalkohol den eben erwähnten Alkoholen nur analog, nicht homolog ist, da die Anzahl seiner Kohlenstoffäquivalente die der Wasserstoffatome beträchtlich übersteigt, während die Glieder der obigen Reihe, wie die Formel zeigt, stets einen Wasserstoffüberschufs enthalten.

Trotz dieser Abweichungen ist es rathsam, die alkoholischen Neigungen der Phenylfamilie nicht aus dem Auge zu verlieren und wäre es nur, um in ihren verschiedenen Abstammungen neue Quellen der Alkoholbildung zu erwerben. Einer der glättesten Processe, in denen bis jetzt die Erzeugung des Phenylhydrats nachgewiesen worden, ist die Metamorphose der Salicylsäure, bei raschem Erhitzen oder bei der Destillation mit Agentien, welche Kohlensäure fixiren. Nun wissen wir aber aus den Versuchen des Hrn. Strecker, deren Fortsetzung mit Ungeduld erwartet wird, dafs die Entamidirung des Glycocins

(Glycocolls, Glycin nach Berz.), des Sarcosins und Leucins die Bildung einer Reihe von Säuren vermittelt, welche 6 Aeq. Sauerstoff enthalten und zu den gewöhnlichen Alkoholen in demselben Verhältnifs stehen, wie die Salicylsäure zu dem Phenylalkohol. Es verdient untersucht zu werden, ob diese Säuren nicht auch unter dem Einflusse der Wärme ein ähnliches Verhalten zeigen und ob sich nicht auf diesem Wege ein Uebergang von dem Glycocin in die Methylreihe, von dem Sarcosin in die Aethylreihe und endlich von dem Leucin in die Gruppe der Amylverbindungen auffinden läfst.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen *);

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London, 5. Nov. 1849).

VII.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf verschiedene Anilinsalze und Anilide.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dafs sowohl die neutralen als auch die sauren Salze des Ammoniumoxydes unter dem Einflusse der Wärme entweder 2 oder 4 Aeq. Wasser verlieren, indem sich 4 Klassen von Verbindungen bilden. Das neutrale oxalsaure Ammoniumoxyd verwandelt sich

*) Die früheren Abhandlungen, welche zu dieser Reihe gehören, erschienen Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXXIII, 180.

durch den Verlust von 2 Aeq. Wasser in Oxamid, während sich durch Austreten von 4 Aeq. Wasser, Cyan oder Oxalonitril erzeugt. Saures oxalsaures Ammoniumoxyd geht durch die Elimination von 2 Aeq. Wasser in Oxaminsäure über; eine Verbindung, welche die Elemente von saurem oxalsaurem Ammoniak — 4 Aeq. Wasser enthält, ist bis jetzt nicht beobachtet worden; letztere Gattung ist aber unter den Ammoniakabkömmlingen verschiedener anderer Säuren, z. B. der Camphorsäure und Phtalsäure, vertreten; die mit den Namen Camphorimid und Phtalimid bezeichneten Körper lassen sich nämlich als saures camphorsaures, oder saures, phtalsaures Ammoniumoxyd —4 Aeq. Wasser betrachten. Es mögen demnach als aus Ammoniaksalzen durch Wasserverlust herstammend 4 Klassen von Verbindungen unterschieden werden :

1) Amide,
2) Nitrile,
3) Amidsäuren,
4) Imide.

Der Versuch hat ferner gezeigt, daſs in den Salzen der organischen Basen, welche dem Ammoniak in so vieler Beziehung gleichen, die Analogie sich auch auf die Fähigkeit erstreckt, unter dem Einfluſs der Wärme eine gewisse Anzahl von Wasseräquivalenten zu entlassen. Die Untersuchungen, welche diese Kenntniſs vermittelt haben, sind vorzugsweise mit dem Anilin ausgeführt worden und der Umfang, innerhalb dessen die von dem Ammoniak abgeleiteten Verbindungen bereits in der Anilinreihe vertreten sind, kann wohl kaum deutlicher veranschaulicht werden, als durch die anliegende Tabelle, in welcher die Glieder beider Reihen neben einander gestellt sind. (Siehe die beigeheftete Tafel.)

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, daſs sowohl die Amide als auch die Amidsäuren in der Anilinreihe zahlreiche Repräsentanten haben. Weniger häufig erscheinen die den Imiden

entsprechenden Glieder, aber auch ihre Anzahl ist im Steigen begriffen, indem meine letzte Abhandlung in der Anilocyansäure und dem Melanoximid, sowohl der Anilin- als auch der Melanilingruppe neuen Zuwachs zugeführt hat; nur eine Spalte der Tabelle ist noch vollkommen leer, nämlich die für die Anilonitrile bestimmte; wir kennen bis jetzt keine Verbindung, welche aus einem neutralen Anilinsalz durch Ausscheidung von 4 Aeq. Wasser entsteht.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, diese Lücke auszufüllen. Ich begann damit, das Verhalten des oxalsauren Anilins in diesem Sinne zu studiren. Dieses Salz verliert, wie bekannt, bei der trocknen Destillation 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Oxanilid. Eine Ausscheidung von 2 weiteren Wasseräquivalenten würde die Bildung einer dem Cyan oder Oxalonitril entsprechenden Verbindung veranlafst haben. Dieses Glied, das Anilocyan oder Aniloxalonitril, $C_{14}\ H_4\ N_2 = Cy\ C_{12}\ H_4$ habe ich nun mittelst der verschiedenen Methoden zu erhalten gesucht, welche mit Erfolg zur Umwandlung des oxalsauren Ammoniaks in Cyan in Anwendung gebracht worden sind. Zu diesem Zweck wurde sowohl oxalsaures Anilin als auch Oxanilid wiederholt der Destillation unterworfen, allein und unter Zusatz von wasserfreiem Baryt, von Chlorzink, oder von wasserfreier Phosphorsäure. Das Resultat dieser Versuche war nichts weniger als der Erwartung entsprechend. Das Oxanilid, wenn es rasch für sich destillirt wird, verflüchtigt sich beinahe ohne Zersetzung; es wird hierbei nur eine kleine Menge eines stark riechenden Oeles erzeugt, dessen Bildung sich auch bei der Darstellung des Oxanilids durch Destillation des oxalsauren Anilins zu erkennen giebt. Bei der Behandlung mit wasserfreiem Baryt entwickelt sich aus dem Oxanilid fast nur Anilin, während durch Chlorzink und wasserfreie Phosphorsäure, unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, beinahe vollständige Verkohlung eintritt. In

diesen letzteren Reactionen jedoch und besonders in der Destillation des Oxanilids mit Phosphorsäure, bildet sich die ölartige Substanz, deren ich bereits gedacht habe, in etwas gröfserer Menge, zugleich erscheint ein krystallinischer Anflug im Hals der Retorte.

Zu der Zeit, als ich diese Versuche zuerst anstellte, hielt ich den stark riechenden Körper für das Cyan der Anilinreihe, aus dem oxalsauren Anilin auf dieselbe Weise entstanden, wie sich das Cyan aus dem oxalsauren Ammoniak erzeugt.

$$H_3\ N,\ H\ C_2\ O_4 - 4\ HO = C_2\ N,$$
$$C_{12}\ H_7\ N,\ H\ C_2\ O_4 - 4\ HO = C_{14}\ H_4\ N.$$

Aber nicht im Stande, selbst mit Aufopferung mehrerer Unzen Oxanilids, eine hinreichende Menge dieser Verbindung zu erhalten, um ihre Natur entweder durch die Analyse oder durch das Studium ihrer Metamorphosen festzustellen, war ich zu jener Zeit genöthigt, von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche abzustehen.

Erst nach genauerer Erforschung der Zersetzungsproducte des Dicyanomelanilins wurde ich mit der wirklichen Zusammensetzung des fraglichen Körpers bekannt. Denn nachdem ich in der trockenen Destillation des Melanoximids die Anilocyansäure erhalten hatte, war es nicht schwer, denselben Körper in dem öligen Producte der Einwirkung der Phosphorsäure auf das Oxanilid zu erkennen. Der Geruch konnte in dieser Beziehung keinen Zweifel lassen; allein, obwohl die Ausbeute der Verbindung bei der Destillation des Oxanilids nur gering gewesen war, so reichte sie nichtsdestoweniger hin, um die hauptsächlichsten Reactionen der Anilocyansäure, welche ich in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben habe, zu wiederholen; so dafs ich nicht das geringste Bedenken trage, beide Producte für denselben Körper zu erklären, obgleich ich nicht im Stande bin, meine Behauptung mit Zahlen zu belegen.

Die kleine Menge, in welcher sich die Anilocyansäure aus

dem Oxanilid bildet und die mit dem Aufwand an letzterem in gar keinem Verhältnifs steht, zeigt auf den ersten Blick, dafs diese Bildung keineswegs in Folge einer regelmäfsigen Umsetzung erfolgt, sondern vielmehr das Resultat einer sehr complicirten Reaction ist, in welcher die gröfsere Menge des Oxanilids vollkommen zerstört wird, ein Umstand, welcher auch hinreichend durch die grofse Menge ausgeschiedener Kohle angedeutet wird. — Die Krystalle, welche sich im Hals der Retorte ansetzen, sind nichts anderes als Carbanilid, welchem eine kleine Menge der Zersetzung entgangenen Oxanilids beigemischt ist. Das Carbanilid bildet sich entweder durch das Zusammentreffen von Anilocyansäure mit gleichzeitig ausgeschiedenem Anilin, oder auch durch die Gegenwart einer kleinen Menge Wasserdampfes in der Retorte.

Die Bildung der Anilocyansäure und des Carbanilids aus dem Oxanilid wird überdiefs durch die Analogie der Producte unterstützt, welche sich bei der trocknen Destillation des Oxamids erzeugen. Unter diesen findet sich nämlich neben Kohlenoxyd, Cyan und Cyanwasserstoffsäure, stets eine gewisse Menge Cyansäure und Ammoniak, welche sich in dem Hals der Retorte als Harnstoff (Bicarbamid) wieder finden.

Es ist nicht schwer, sich von der Bildung der Anilocyansäure aus dem Oxanilid Rechenschaft zu geben, da sich beide Verbindungen nur durch 1 Aeq. Wasserstoff unterscheiden, welche die letztere mehr enthält.

$$\underbrace{C_{14}\,H_6\,N\,O_2}_{\text{Oxanilid.}} - H = \underbrace{C_{14}\,H_5\,N\,O_2}_{\text{Anilocyansäure.}}.$$

Die Entfernung dieses Wasserstoffes mag wohl in verschiedener Weise erfolgen; er kann z. B. in der Regenerirung eines Aeq. Anilin verwendet werden.

$$2\,\underbrace{C_{14}\,H_6\,N\,O_2}_{\text{Oxanilid.}} = \underbrace{C_{14}\,H_5\,N\,O_2}_{\text{Anilocyansäure.}} + \underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + 2\,CO.$$

Es müssen indessen noch andere Umbildungen stattfinden; denn wenn die Anilocyansäure und das Anilin zu gleichen Aequivalenten aufträten, so würden sich beide zu Carbanilid vereinigen und es würde sich keine Anilocyansäure wahrnehmen lassen *).

Als wichtigste Thatsache ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs sich unter den Bedingungen, welche den Austritt von 4 Aeq. Wasser aus einem Ammoniaksalz veranlassen, keine entsprechende Anilinverbindung erhalten läfst.

Ich habe eine Reihe durchaus analoger Versuche mit dem benzoësauren Anilin und dem Benzanilid angestellt. Unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure oder des Chlorzinks, welche das benzoësaure Ammoniak und das Benzamid so leicht in Benzonitril überführen, werden die analogen Anilinverbindungen vollkommen verkohlt. In keiner Weise gelang es, die das Benzonitril repräsentirende Verbindung der Anilinreihe darzustellen.

Woher kommt es nun, kann man fragen, dafs das Anilin, welches alle Neigungen des Ammoniaks so getreulich nachahmt, in diesem einen Falle die gewohnte Bahn verläfst? Die Beantwortung dieser Frage erheischt eine sorgfältige Erwägung der Constitution des Anilins und der analogen Basen.

In einer früheren Abhandlung **) habe ich eine Zusammenstellung der verschiedenen Thatsachen gegeben, welche die Ansicht Berzelius' unterstützen, nach welcher die organischen Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten sind,

---

*) In der Abhandlung über das Cyananilin (diese Annalen LXVI, 129) habe ich erwähnt, dafs der auffallende Geruch (der Anilocyansäure) in hohem Grade wahrgenommen wird, wenn man diese Base mit Säuren behandelt. Diefs ist jetzt verständlich, wenn man sich erinnert, dafs dieselbe Reaction die Bildung von Oxanilid veranlafst.

**) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 129.

in denen das Ammoniak präexistirt. Dieser Ansicht zufolge, welche damals in völligem Einklang mit allen beobachteten Thatsachen stand, wird die Constitution des Anilins durch die Formel :

$$H_3\ N\ (C_{12}\ H_4)$$

und die eines Anilinsalzes, z. B. des oxalsauren Salzes, durch die Formel :

$$H_3\ N\ (C_{12}\ H_4),\ H\ C_2\ O_4$$

dargestellt.

Diese Formel giebt keine befriedigende Antwort auf obige Frage. Man sieht nicht ein, wefshalb durch die Behandlung des Oxalates mit wasserfreier Phosphorsäure nicht ebensoviel Wasser eliminirt werden sollte, als unter denselben Bedingungen aus dem oxalsauren Ammoniak austritt, welches letztere Salz nach der Berzelius'schen Ansicht, als in dem Anilinsalz präexistirend angenommen werden mufs. Man sollte erwarten, dafs das oxalsaure Ammoniak im freien und im gepaarten Zustande dieselben Veränderungen erleide und dafs der unzertrennliche Paarling dem ganz entwässerten Salze, d. h. dem Cyan oder Oxalonitril, mit derselben Treue anhängen werde, mit welcher er sich im Gefolge der anderen aus dem Ammoniak abstammenden Körpergruppen einfindet.

Wir besitzen indessen noch eine andere Theorie der organischen Basen. Nach Liebig's Ansicht müssen diese Verbindungen als Amide betrachtet werden. Wenn man das Anilin als eine Amidverbindung ansieht, so erscheint die Frage, die sich uns oben aufdrängte, plötzlich in einem ganz anderen Lichte. Stellt man nämlich die Constitution des Anilins durch die Formel :

$$(C_{12}\ H_5)\ H_2\ N,$$

und die des Oxalats und Binoxalats durch die Formeln :

$$(C_{12}\ H_5)\ H_2\ N,\ H\ C_2\ O_4,$$

$$(C_{12}\ H_5)\ H_2\ N,\ H\ C_2\ O_4,\ H\ C_2\ O_4,$$

dar, so versteht man ohne Schwierigkeit, wie das letztere Salz entweder 2 oder 4 Aeq. Wasser verlieren kann (Bildung der

Anilidsäuren und der Anilimide), man begreift ferner, dafs das neutrale Salz gleichfalls 2 Aeq. Wasser abgeben kann (Bildung des Oxanilids), allein es ergiebt sich mit derselben Sicherheit, dafs die Elimination von 4 Aeq. Wasser aus letzterem Salz unmöglich ist, ohne dafs gleichzeitig der Wasserstoff des Radicals C_{12} H_5 (Phenyl), welches mit dem Amid verbunden ist, angegriffen wird. In der Formel des neutralen, oxalsauren Anilins finden wir nur 3 Aeq. Wasserstoff aufserhalb der Parenthese.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Betrachtungen, wie die vorstehenden, in der Entwickelung bestimmter Ansichten über die Constitution der organischen Basen, Beachtung verdienen. Die Nichtbildung des Anilocyans, überhaupt der Anilonitrile *) macht die Präexistenz des Ammoniaks im Anilin in hohem Grade zweifelhaft. Es scheint, dafs wir der Wahrheit näher sind, wenn wir das Anilin als ein Substitutionsproduct betrachten, als ein Ammoniak, in welchem das dritte Wasserstoffäquivalent durch ein zusammengesetztes Radical, durch Phenyl (C_{12} H_5) vertreten ist, und es mag schon hier erwähnt werden, dafs eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren der Alkoholradicale weitere Belege für diese Ansicht geliefert hat. Aus diesen Versuchen ergiebt sich nämlich, dafs die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs im Ammoniak sich keineswegs auf 1 Aeq. beschränkt, dafs vielmehr ein zweites und endlich auch das dritte Wasserstoffäquivalent ebenfalls mit Leichtigkeit eliminirt werden können, während sich eine Reihe von Alkaloïden bildet, welche eine Betrachtung im Sinne der Berzelius'schen Auffassung gänzlich auszuschliefsen scheinen.

*) Seit die obigen Versuche der *Chemical Society* mitgetheilt wurden, schrieb mir Hr. Cahours, dafs ihm auch das Cumanilid bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure kein Anilonitril geliefert hat.

Untersuchung über die organischen Radicale;

von Dr. *E. Frankland.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London den 18. Februar 1850.)

Zweite Abhandlung.

Amyl.

Bei der Untersuchung der Zersetzung von Jodäthyl durch Zink *) erhielt ich neben Aethyl und Zinkäthyl, als secundäre Zersetzungsproducte zwei Körper, welche die empirischen Formeln : $C_2 H_2$ und $C_2 H_3$ besitzen; der erste derselben kommt, insoweit seine Reactionen untersucht wurden, mit ölbildendem Gas überein, der zweite besitzt die Zusammensetzung und das specifische Gewicht des Methyls. Da indessen beide Körper permanente Gase sind, so war es schwer, ihre Identität mit ölbildendem Gas und dem, durch Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium **), sowie durch die Elektrolyse der Essigsäure ***) dargestellten Methyl nachzuweisen. In Betracht des weit höheren Atomgewichts und der gröfseren Dampfdichte der Amylverbindungen, schien es sehr wahrscheinlich, dafs, im Falle die Jodverbindung dieses Radicals durch Zink zersetzt werde, die den beiden obenerwähnten Körpern entsprechenden secundären Zersetzungsproducte bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten darstellen würden, deren Reactionen und physikalischen Eigenschaften über ihre rationelle Constitution Aufschlufs geben möchten, und somit auch über die der beiden erwähnten Gase. Diese Betrachtungen haben mich bewogen, zunächst vor allen

---

*) Diese Annalen Bd. 71, S. 174.

**) Ebendaselbst Bd. 65, S. 269.

***) Ebendas. Bd. 69, S. 279.

anderen Gliedern derselben Reihe, die Isolirung des bis jetzt hypothetischen Radicals Amyl zu versuchen.

Zur Darstellung des Jodamyls, welches zu den in dem Folgenden beschriebenen Versuchen diente, habe ich das von Cahours *) angegebene Verfahren etwas abgeändert.

Vier Theile Jod wurden nach und nach in sieben Theilen reinem Fuselöl gelöst, und zwischen jedem neuen Zusatz von Jod führte ich ein Stück Phosphor so lange in die Flüssigkeit ein, bis diese fast ganz farblos geworden war. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit besafs eine ölartige Consistenz und stiefs an der Luft reichliche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure aus; bei der Destillation derselben in einem Oelbad ging in die Vorlage eine farblose, viel Jodwasserstoffsäure und unverändertes Fuselöl enthaltende Flüssigkeit über, während in der Retorte eine nicht flüchtige, dicke, ölartige Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich war und stark sauer reagirte, zurückblieb **). Das Destillat wurde zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure mit einer geringen Menge von Wasser gewaschen und nach 24stündigem Stehen über Chlorcalcium rectificirt; es fing bei 120° an zu sieden (dem Siedepunkt des Jodamyls nach Cahours), aber das Thermometer stieg allmählig auf 146°, bei welcher Temperatur das letzte Drittel der Flüssigkeit überging, welches für sich aufgefangen wurde. Im Falle durch Waschen mit Wasser nicht sämmtliche Jodwasserstoffsäure entfernt war, wurde die Flüssigkeit bei dieser Rectification gewöhnlich durch freies Jod violett gefärbt; aber diese Färbung liefs sich durch eine folgende Rectification über Quecksilber leicht entfernen und das Jodamyl war hierauf ganz rein. Die ersten zwei Drittel des

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. 2me sér. T. LXX, p. 95.

**) Diese Flüssigkeit, welche in grofser Menge erhalten wird und wahrscheinlich eine Verbindung von Phosphor mit Amyloxyd enthält, verdient eine genauere Untersuchung.

Destillates, welche zwischen 120° und 146° übergehen, enthalten auch viel Jodamyl, und sie lassen sich bei einer folgenden Bereitung mit Vortheil benutzen, indem man sie mit Jod und Phosphor in obigen Verhältnissen versetzt.

Jodäthyl stellt eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar; es besitzt einen schwachen, ätherischen Geruch und einen scharfen, beifsenden Geschmack; es siedet bei 75 CM. Barometerstand bei 146° und nicht bei 120°, wie Cahours angiebt. Sein spec. Gewicht ist 1,51113 bei 11°,5.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd gaben 0,3600 Grm. Substanz 0,4003 Grm. Kohlensäure und 0,1797 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben auf 100 Theile berechnet :

	berechnet	gefunden
C_{10}	30,36	30,32
H_{11}	5,55	5,55
J	64,09	—
	100,00.	

Einige vorläufige Versuche zeigten mir, dafs Jodamyl von Zink weit schwieriger angegriffen wird, als die entsprechende Aethylverbindung, was vorzüglich von der geringen Löslichkeit des Jodzinks in der umgebenden Flüssigkeit herzurühren scheint, sowie auch die verhältnifsmäfsig niedrige Temperatur, in welcher Jodamyl, sowohl beim Erhitzen für sich, als auch mit Zink, in freie Jodwasserstoffsäure und andere gasförmige Producte, die ich noch nicht genauer untersuchen konnte, zerfällt, von Einflufs seyn mag. In Folge dieser Schwierigkeiten ist ein sehr sorgfältiges Einhalten der Temperatur erforderlich, um eine einigermafsen vollständige Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein zu erhalten. Dieses führte mich zur Anwendung von Zinkamalgam, was seinen Zweck ausgezeichnet erfüllte, indem beim Erhitzen mit Jodamyl die teigartige Metallmasse vollkommen flüssig wurde, und in Folge der Bewegung der Flüssigkeit beim Sieden fortwährend eine frische und

glänzende Oberfläche darbot. Das Amalgam wirkt auf die Jodverbindung schon bei dem Siedepunkt der letzteren ein; setzt man aber beide in einer zugeschmolzenen Röhre einer um 10° höheren Temperatur aus, so geht die Zersetzung mit ziemlicher Schnelligkeit vor sich; es wird hierbei kein Gas entbunden; aber das, bei der Destillation der gewonnenen Flüssigkeit eintretende Steigen des Siedepunkts von 30° bis zu 160°, zeigt an, dafs die Flüssigkeit ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern ist.

Um das Jodamyl der Einwirkung von Zinkamalgam über dem Siedepunkt desselben unterwerfen zu können, wandte ich starke Glasröhren von etwa $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser und 14 Zoll Länge an, deren eines Ende zugeschmolzen und deren anderes Ende in eine etwa 3 Zoll lange und $\frac{3}{8}$ Zoll weite Verlängerung ausgezogen wurde. Jede solche Röhre wurde mit einer etwa 1,5 Zoll hohen Schicht von teigartigem Zinkamalgam gefüllt, worüber noch eine zwei Zoll hohe Lage von granulirtem Zink gebracht wurde, welches später, in dem Maafse als der Zinkgehalt des Amalgams durch die Einwirkung der Flüssigkeit abnahm, allmählig in dem Quecksilber sich löste. Hierauf wurden $\frac{3}{4}$ bis 1 Unze Jodamyl eingebracht und die Röhre in eine feine Spitze ausgezogen, welche, nachdem die Flüssigkeit einen Augenblick zur Austreibung der Luft zum Sieden erhitzt war, mit dem Löthrohr zugeschmolzen wurde. Die Röhre wurde etwa 3 Zoll tief in ein Oelbad eingetaucht und in einer zwischen 160° und 180° schwankenden Temperatur einige Stunden erhalten, worauf nach dem Erkalten von dem ausgezogenen Ende soviel abgeschnitten wurde, als zum Hineinbringen von 1 bis 2 Grammen Kalium erforderlich war. Nach abermaligem Zuschmelzen wurde die Röhre derselben Temperatur, wie früher, noch etwa eine Stunde ausgesetzt. Nach vollkommener Abkühlung wurde der obere Theil wieder abgeschnitten und an die Oeffnung mittelst eines Korkes eine gebogene Röhre an-

gepafst. Diese Röhre führte in eine Vorlage, welche durch eine Kältemischung von Schnee und verdünnter Schwefelsäure abgekühlt wurde. Die Zersetzungsröhre wurde hierauf fast ganz in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur 80° nicht überstieg. Etwa zwei Drittel des flüssigen Inhalts der Röhre destillirte über; die Vorlage wurde nun gewechselt und nach Entfernung des Wasserbads die Zersetzungsröhre vorsichtig mittelst einer Spirituslampe erhitzt, bis die rückständige Flüssigkeit überdestillirt war.

Da das Valyl nach Kolbe *) bei 108° siedet und eine Hinzufügung der Elemente von C_2 H_2 zu demselben Dampfvolum nothwendig eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunkts herbeiführen mufste, so schien es sehr wahrscheinlich, dafs das Amyl, wenn es als solches abgeschieden würde, in der weniger flüchtigen Flüssigkeit enthalten seyn müsse, eine Annahme, welche durch die analoge Zersetzung des Jodäthyls noch unterstützt wurde : ich untersuchte daher vor Allem das zuletzt erhaltene Product. Diese Flüssigkeit war farblos und besafs einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch. Sie wurde von Kalium nicht im Geringsten angegriffen, selbst nicht bei ihrem Siedepunkt, sondern das flüssige Metall befand sich am Grunde der Flüssigkeit, wie eine Quecksilberkugel und zeigte eine ausgezeichnet glänzende Oberfläche. Bei abermaliger Destillation stieg der Siedepunkt derselben rasch auf 155° und blieb bei dieser Temperatur ziemlich constant, bis das Ganze übergegangen war. Die bei 155° übergegangene Flüssigkeit wurde für sich aufgefangen und der Analyse unterworfen.

I. 0,1757 Grm. Substanz mit Kupferoxyd **) verbrannt gaben 0,5426 Grm. Kohlensäure und 0,2433 Grm. Wasser.

---

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 263.

**) Vor Beendigung einer jeden Verbrennung wurde ein aus überchlorsaurem Kali, das sich am Ende der Röhre befand, entwickelter

II. 0,2000 Grm. Substanz von einer anderen Bereitung gaben 0,6207 Grm. Kohlensäure und 0,2732 Grm. Wasser.

III. 0,1101 Grm. Substanz gaben 0,1523 Grm. Wasser.

Diese Zahlen kommen nahe mit denen überein, welche sich aus der Formel des bisher nicht isolirten Radicals Amyl berechnen : C_{10} H_{11} :

	berechnet		gefunden			
C_{10}	60	84,5	I. 84,2	II. 84,6		Mittel 84,4
H_{11}	11	15,5	15,4	15,2	III. 15,4	15,3
	71	100,0	99,6	99,8		99,7.

Eine Bestimmung der Dampfdichte dieser Flüssigkeit lieferte diese Formel bestätigende Resultate :

Gewicht der angewandten Flüssigkeit	0,1670 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	46,5 CC.
Temperatur	190,5°
Barometerstand	738,1 MM.
Stand des Quecksilbers im Inneren	10,0.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte gleich 4,8989.

Amyl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, von schwachem ätherischem Geruch und brennendem Geschmack; setzt man dasselbe einer Kälte von — 30° C. aus, so wird es dick, ölartig und nicht fest; das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist 0,7704 bei 11°. Nach obiger Bestimmung der Dampfdichte enthält dieses Radical 5 Vol. Kohlendampf und 11 Vol. Wasserstoff condensirt auf 1 Vol. und ist daher in dieser Hinsicht dem Methyl, Aethyl und Valyl vollkommen analog :

5 Vol. Kohlendampf	4,1461
11 „ Wasserstoff	0,7601
1 Vol. Amyldampf	4,9062
Der Versuch ergab	4,8989.

Strom von Sauerstoffgas über das reducirte Kupferoxyd geleitet, bis dieses wieder vollständig oxydirt war.

Amyl siedet unter einem Druck von 728 MM. bei 155° C.; es läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht anzünden; wird es aber erhitzt, so verbrennt sein Dampf mit weifser, rufsender Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, läfst sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs vermischen. Rauchende Schwefelsäure greift es nicht an und von rauchender Salpetersäure wird es bei der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt; ebenso verhält es sich gegen ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure; während dieser Oxydation nimmt die Flüssigkeit den Geruch nach Baldriansäure an.

Die Einwirkung von Chlor und Brom, so wie die oxydirender Mittel auf Amyl und die zwei unten zu erwähnenden Körper, soll in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Es war nun die sehr flüchtige Flüssigkeit zu untersuchen, welche aus der Zersetzungsröhre bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur überdestillirt war. Dieselbe besitzt einen starken, durchdringenden, ziemlich unangenehmen Geruch, welcher mit dem Geruch des bei der Electrolyse der Baldriansäure auftretenden Körpers $C_8 H_8$ viele Aehnlichkeit zeigt; der Geschmack dieser Flüssigkeit ist anfangs ziemlich süfs, wird aber später unangenehm und theerartig. Sie war so flüchtig, dafs, wenn man sie in einem dünnen Glasgefäfs in der Hand hielt, sogleich ein Sieden eintrat.

Um die relativen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff in derselben zu erfahren und somit einen Anhaltspunkt über ihre Zusammensetzung zu erhalten, wurde ein Theil derselben mit Kupferoxyd verbrannt.

0,1577 Grm. gaben 0,4870 Grm. Kohlensäure und 0,2260 Grm. Wasser.

Es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung :

Kohlenstoff	84,2
Wasserstoff	15,9
	100,1.

Da bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Zink ein Theil des abgeschiedenen Radicals in gleiche Volume von $C_2 H_2$ und $C_2 H_3$ *) zerfällt, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs eine ähnliche Zersetzung des Amyls hier stattgefunden habe, und dafs die flüchtige Flüssigkeit diese Producte enthielte, in welchem Falle in der That eine der obigen ähnliche Zusammensetzung für diese sich ergeben würde. Um nun zu untersuchen, ob diefs wirklich der Fall sey, benutzte ich die Eigenschaft der wasserfreien Schwefelsäure, sich mit Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_n H_n$ zu verbinden und solche von der Formel $C_n H_{n+1}$ unverändert zu lassen; und da die Flüssigkeit sich leicht in Dampfform verwandelte, unterwarf ich sie dem folgenden Versuch, aus welchem sich zugleich ihre Dampfdichte ableiten liefs.

Ein kleines und sehr dünnes Glaskügelchen wurde so vollständig wie möglich mit einer gewogenen Menge der Flüssigkeit angefüllt, und zugeschmolzen in ein kurzes, mit Quecksilber gefülltes Eudiometer gebracht, welches in einer eisernen Wanne in Quecksilber tauchte und auf geeignete Weise erwärmt werden konnte. Ein langer, an beiden Enden offener Glascylinder, welcher 2 Zoll tief in das Quecksilber eintauchte, umgab das Eudiometer; der Cylinder wurde soweit mit Wasser gefüllt, dafs das darin befindliche Eudiometer vollständig sich unter der Oberfläche des Wassers befand. Beim Erhitzen des Quecksilbers in der Wanne wurde das Glaskügelchen in dem Eudiometer bald zersprengt und die eingeschlossene Flüssigkeit verwandelte sich in Dampf. Nachdem das Wasser in dem Glascylinder eine Zeit lang im Kochen erhalten war, wurde das Volum des Dampfes genau gemessen, und ebenso der Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule in dem Eudiometer über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne beobachtet.

---

*) Diese Annal. Bd. LXXI, S. 193.

Das Wasser und der Cylinder wurden hierauf entfernt und der ganze Apparat abkühlen gelassen, bis der Dampf sich wieder in tropfbare Flüssigkeit verwandelt hatte; es fand diefs bei einer nur wenige Grade die der umgebenden Luft übersteigenden Temperatur statt. Eine mit einer Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Schwefelsäure getränkte Coakskugel wurde hierauf in das Eudiometer eingeführt; beim Zusammenkommen mit dem Kohlenwasserstoff entstand rasch eine, etwa der Hälfte des ursprünglichen Dampfvolums gleiche, Gasmenge, welche bei der Temperatur der umgebenden Luft gasförmig blieb, beim Abkühlen der Röhre um wenige Grade jedoch sogleich sich verdichtete, ein Zeichen, dafs der von der Schwefelsäure nicht absorbirte Körper einen dem des absorbirten Körpers naheliegenden, aber niedrigeren Siedepunkt besafs. Obgleich die Wirkung der Schwefelsäure fast augenblicklich vollendet zu seyn schien, so wurde doch um der vollständigen Absorption versichert zu seyn, die Coakskugel eine halbe Stunde lang in dem Dampf gelassen und die Temperatur des Quecksilbers vor dem Herausnehmen um 10 bis 12° erhöht, um der vollständigen Verflüchtigung des von der Säure nicht absorbirten Körpers sicher zu seyn; die Kugel rauchte noch beim Zusammenkommen mit feuchter Luft, ein Beweis, dafs überschüssige Säure vorhanden war. Es wurde nun eine Kugel von Kalihydrat eingeführt, und so lange in dem Dampf gelassen, bis jede Spur von schwefliger Säure oder dem Dampf von Schwefelsäure entfernt war, worauf sogleich das Volum des rückständigen Dampfes abgelesen wurde, nachdem zuvor Glascylinder und Wasser wieder an ihre Stelle gebracht, und das Ganze auf 42° C. erwärmt worden war. Es schien ungeeignet, eine höhere Temperatur anzuwenden, weil sonst die an der Wand des Eudiometers hängen gebliebenen Spuren der Schwefelsäureverbindung eine Ungenauigkeit der Beobachtung hätten bewirken können. Ich erhielt folgende Resultate :

I.

	Beobacht. Volum	Temp. C.	Stand d. Quecksilbers in der Röhre	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 760 MM. Druck
Volum des Dampfes (trocken) .	18,7 CC.	100°	109,2 MM.	756,1	11,65
Vol. nach Absorption durch SO_3 (trocken) .	8,9	42°,0	142,2	752,2	6,20.

II.

Gewicht der angewandten Flüssigkeit	0,0366 Grm.
Beobachtetes Volum des Dampfes	18,7 CC.
Barometerstand	760,3 MM.
Stand des Quecksilbers in der Röhre	109,2 MM.
Temperatur	100° C.
Dampfdichte	2,4179.

Nach Versuch I. sind von 11,65 Volumen Dampf 5,45 Vol. durch Schwefelsäure absorbirbar und 6,20 blieben zurück; oder in 100 Theilen:

Die Schwefelsäure absorbirt	46,78 Vol.
Es bleibt zurück	53,22 „
	100,00 „

Diese Resultate sind denen vollkommen analog, welche die bei der Umwandlung von Aethyl in gleiche Volume von C_4H_4 und C_4H_5 entstehenden Gase ergaben; sie zeigen, dafs ein Theil des Amyls in ähnlicher Weise in gleiche Volume der bis jetzt unbekannten Kohlenwasserstoffe, von der empirischen Formel C_5H_5 und C_5H_6 verwandelt wurde.

Das specifische Gewicht einer Mischung dieser beiden Körper, in dem durch die Analyse I. gefundenen Verhältnifs würde 2,45533 seyn, wie folgende Rechnung zeigt:

C_5H_5 { $2\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf = 2,07305
5 „ Wasserstoff = 0,34550
2,41855 × 46,78 = 113,140

C_5H_6 { $2\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf = 2,07305
6 „ Wasserstoff = 0,41460
2,48765 × 53,22 = 132,393
245,533.

Diese Zahl stimmt nahezu mit der durch den directen Versuch II. (2,4179) gefundenen überein.

Es blieb jetzt noch übrig eine dieser Verbindungen in vollkommen reinem Zustande zu isoliren, um das Vorhandenseyn von beiden zu beweisen. In dieser Absicht wurde die Mischung beider Flüssigkeiten auf — 10° C. abgekühlt und eine gesättigte Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Schwefelsäure im Ueberschufs hinzugebracht; nach mehrstündigem Stehen und wiederholtem Umschütteln schien keine Verminderung des Volums der ätherischen Flüssigkeit eingetreten zu seyn, aber bei der Destillation der Flüssigkeit im Wasserbade bei gelinder Wärme ging etwa nur die Hälfte der klaren, farblosen, über der Schwefelsäure schwimmenden Schichte über. Den erst bei sehr hoher Temperatur flüchtigen Rückstand habe ich nicht weiter untersucht; er bestand wahrscheinlich aus einer der durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf ölbildendes Gas entstehenden, gepaarten Schwefelsäure homologen Verbindung. Das Destillat wurde mit Stücken von Kalihydrat in Berührung gebracht, bis jede Spur von schwefliger Säure entfernt war. Es hatte nun ganz den unangenehmen Geruch verloren, welchen es vor der Behandlung mit Schwefelsäure besafs und zeigte einen dem Chloroform ähnlichen, angenehmen Geruch.

0,1237 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3779 Grm. Kohlensäure und 0,1856 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung stimmt mit der Formel : C_6 H_6 überein :

	berechnet		gefunden
C_6	30	83,33	83,32
H_6	6	16,67	16,67
	36	100,00	99,99.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgendes Resultat :

Gewicht der Flüssigkeit	0,0863 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	39,8 CC.
Temperatur	100° C.
Barometerstand	733,8 MM.
Unterschied der Quecksilberhöhen	31,0 MM.
Dampfdichte	2,4657.

Dieses Resultat zeigt, dafs der fragliche Körper 2½ Vol. Kohlendampf und 6 Vol. Wasserstoff in 1 Vol. Dampf enthielt, denn in diesem Falle sollte die Dampfdichte 2,4876 seyn, welche Zahl mit dem Ergebnifs des Versuchs nahe übereinstimmt.

Die Zusammensetzung des von der Schwefelsäure absorbirten Körpers ist durch die vorhergehenden Versuche gleichfalls bestimmt; dieselben zeigen, dafs er eine dem ölbildenden Gas gleiche Zusammensetzung, aber ein 2½mal gröfseres Atomgewicht besitzt. Nach der Dampfanalyse enthalten 100 Vol. des Gemenges :

Durch Schwefelsäure absorbirbaren Dampf	46,78
Durch Schwefelsäure nicht absorbirbaren Dampf	53,22
	100,00.

Oder in Gewichten ausgedrückt :

Durch Schwefelsäure absorbirbaren Dampf	46,08
Durch Schwefelsäure nicht absorbirbaren Dampf	53,92
	100,00.

Wenn nun von dem Resultate der Verbrennung der Mischung beider Körper (S. 47) der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von 53,92 pC. des Körpers C_5 H_6 abgezogen werden, so geben die übrigbleibenden Zahlen das Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff in Aequivalenten = 1 : 1,05 was hinlänglich nahe mit dem Verhältnifs C : H = 1 : 1 übereinstimmt, wenn wir bedenken, wie schwierig es ist, die Zusammensetzung einer Mischung zweier so flüchtigen Flüssigkeiten, während einer Reihe von Versuchen, bei welchen das

Aufbewahrungsgefäfs häufig geöffnet werden mufs, von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Es lassen sich zwei Ansichten über die wahre Constitution der beiden letzterwähnten Körper aufstellen : sie können nämlich entweder als Producte der Spaltung von 1 Aeq. Amyl in 1 Aeq. $C_5\ H_5$ und 1 Aeq. $C_5\ H_6$ betrachtet werden :

$$C_{10}\ H_{11} = \left\{ \begin{matrix} C_5\ H_5 \\ C_5\ H_6 \end{matrix} \right.$$

oder als Producte der Umsetzung von 2 Aeq. Amyl in 1 Aeq. $C_{10}\ H_{10}$ und 1 Aeq. $C_{10}\ H_{12}$:

$$2\,C_{10}H_{11} = \left\{ \begin{matrix} C_{10}\ H_{10} \\ C_{10}\ C_{12}. \end{matrix} \right.$$

Bevor man einer dieser Ansichten den Vorzug gab, schien es wichtig zu untersuchen, ob Jodamyl bei Gegenwart von Zink und Wasser eine ähnliche Zersetzung erleide, wie Jodäthyl unter entsprechenden Verhältnissen und wenn diefs der Fall ist, ob der entstandene Kohlenwasserstoff mit dem zuvor beschriebenen $C_5\ H_6$ oder $C_{10}\ H_{12}$ identisch sey. Ich unterwarf daher Jodamyl, vermengt mit beinahe mehr als seinem gleichen Volum Wasser, in einem dem beschriebenen ähnlichen Apparat der Einwirkung von Zink. In diesem Falle wurde das Zink nicht amalgamirt, da ich fand, dafs das nicht amalgamirte Metall die Zersetzung mit grofser Schnelligkeit bei einer mäfsigen Hitze (etwa 142° C.) bewirkte. Sobald die Einwirkung vollendet zu seyn schien, wurde die Röhre abkühlen gelassen und nach dem Abschneiden der ausgezogenen Spitze eine gut abgekühlte Vorlage in Verbindung gebracht, worauf die Röhre in ein, auf etwa 60° erwärmtes Wasserbad zum Theil eingetaucht wurde. Die farblose, klare, ätherische Flüssigkeit, welche in beträchtlicher Menge schnell überdestillirte, wurde 24 Stunden lang über Stücken von Kalihydrat stehen gelassen und hierauf im Wasserbad bei 35° rectificirt.

Der in der Zersetzungsröhre bleibende Rückstand bestand aus Zink-Oxyjodid, Wasser und einer Spur unzersetzten Jodamyls.

0,1813 Grm. der ätherischen Flüssigkeit gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5540 Grm. Kohlensäure und 0,2702 Grm. Wasser, übereinstimmend mit der folgenden procentischen Zusammensetzung und der empirischen Formel $C_5 H_6$:

	berechnet		gefunden
C_5	30	83,33	83,34
H_6	6	16,67	16,56
	36	100,00	99,90.

Eine Bestimmung der Dampfdichte lieferte folgende Zahlen :

Gewicht der angewandten Flüssigkeit	0,0965 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	44,3 CC.
Temperatur	100° C.
Barometerstand	758,4 MM.
Unterschied in dem Quecksilberstand	62,0 MM.
Dampfdichte	2,4998.

Dafs dieser Körper mit der, bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink, *ohne* Gegenwart von Wasser erhaltenen Flüssigkeit, welcher ich die empirische Formel $C_5 H_6$ gegeben habe, vollkommen identisch ist, wird durch folgende Vergleichung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften aufser Zweifel gesetzt :

Durch Zersetzung von Jodamyl durch Zink, *ohne* Wasser erhaltener Körper.	Durch Zersetzung von Jodamyl durch Zink, bei Gegenwart von Wasser erhaltener Körper.
Gefundene Zusammensetzung:	Gefundene Zusammensetzung :
Kohlenstoff 83,32	Kohlenstoff 83,34
Wasserstoff 16,67	Wasserstoff 16,56
99,99.	99,90.
Spec. Gew. der Flüssigkeit : 0,6385 bei 14°,2 C.	Spec. Gew. der Flüssigkeit : 0,6413 bei 11°,2 C.

Dampfdichte :	Dampfdichte :
2,4657.	2,4998.
Siedepunkt :	Siedepunkt :
30° C. bei 734 MM. Druck.	30° C. bei 758 MM. Druck.

Beide Körper werden ferner von rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen und die stärksten oxydirenden Mittel wirken nur schwierig darauf ein. Beide besitzen denselben Geruch und sind in jeder Hinsicht vollkommen gleich.

Die Zersetzung von Jodamyl durch Zink bei Gegenwart von Wasser ist derjenigen des Jodäthyls unter ähnlichen Umständen vollkommen entsprechend, sie läfst sich durch die folgende, einfache Gleichung darstellen :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11}\,J \\ HO \\ 2\,Zn \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_{10}\,H_{12} \\ ZnO,\ ZnJ. \end{matrix}\right.$$

Halten wir obige Thatsachen, zusammen mit der Existenz und den Zersetzungsproducten von Zinkmethyl und Zinkäthyl, in welchen das Zink offenbar durch Wasserstoff vertreten ist :

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2\,H_3,\ H \\ Zn\ O \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4\,H_5,\ H \\ Zn\ O, \end{matrix}\right.$$

so kann kein Zweifel seyn, dafs die rationelle Constitution des fraglichen Körpers :

$$C_{10}\,H_{11},\ H$$

ist, und ich bezeichne daher denselben durch den Namen :

Amylwasserstoff.

Amylwasserstoff ist eine durchsichtige, farblose, äufserst bewegliche Flüssigkeit, welche einen angenehmen, dem des Chloroforms ähnlichen Geruch besitzt. Er ist in Wasser unlöslich, wird aber von Alkohol oder Aether aufgenommen und von ersterem auf Zusatz von Wasser wieder geschieden. Er stellt die leichteste Flüssigkeit, welche wir bis jetzt kennen, dar, da

ihr spec. Gewicht nur 0,6385 bei 14,2° C. ist. Der Amylwasserstoff bleibt bei — 24° C. flüssig, siedet bei 30° C.; sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt mit weifser, leuchtender Flamme. Bringt man ihn in eine Glasflasche, deren Hals in eine feine Oeffnung ausgezogen ist, so tritt beim Erwärmen mit der Hand fortwährend ein Gasstrahl aus, der angezündet mit einer rein weifsen Flamme von überraschendem Glanz und ohne Rauch verbrennt, bis die eingeschlossene Flüssigkeit vollständig verdampft ist. In Uebereinstimmung mit zwei Bestimmungen seiner Dampfdichte, enthält sein Dampf 1 Vol. Amyldampf und 1 Vol. Wasserstoff, verbunden ohne Condensation, oder 5 Vol. Kohlendampf und 12 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. verdichtet :

5 Vol. Kohlendampf	= 4,1461
12 „ Wasserstoff	= 0,8292
2 Vol. Amylwasserstoffdampf	4,9753
Daher wiegt 1 Vol. Dampf	2,4876
Der Versuch ergab Nro. I.	2,4657
Der Versuch ergab Nro. II.	2,4998.

Amylwasserstoff wird durch längere Berührung mit rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen; er ist eine ausnehmend beständige Verbindung, auf welche die stärksten Reagentien eine nur geringe Einwirkung ausüben.

Es ist kaum zu bezweifeln, dafs dieser Körper in der von Reichenbach *) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holztheer erhaltenen Flüssigkeit, welcher er den Namen Eupion gab, vorhanden war. Diese Flüssigkeit war offenbar ein Gemenge verschiedener Körper, da ihr Siedepunkt von 47° bis 260° schwankte. Reichenbach theilt mit, dafs der flüchtigste Theil derselben bei 47° oder noch niedriger siedete, ein spec.

*) Schweigger, Seidel's Journal LXVIII, 117 und diese Annalen Bd. VIII, S. 217.

Gewicht von 0,633 hatte und eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, narcissenähnlichem Geruch darstellte; er wies nach, dafs die Formel desselben C H oder ein Vielfaches davon sey, oder endlich eine ähnliche Zusammensetzung besitze, wie z. B. C_5 H_6. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die von Reichenbach unter dem Namen Eupion beschriebene Flüssigkeit eine ganze Reihe von Körpern enthielt, welche die allgemeine Formel C_n $H_{(n+2)}$ besitzen und von einander um C_2 H_2 verschieden sind, so dafs das erste Glied vielleicht Amylwasserstoff und die letzten Glieder die Wasserstoffverbindungen der Radicale, der von Brodie *) entdeckten Wachsalkohole, darstellen. Da man weifs, dafs die bei der trocknen Destillation von Holz oder Steinkohlen entwickelten Gase Methylwasserstoff (Sumpfgas) enthalten, so ist es wenig zweifelhaft, dafs man die anderen Glieder der Reihe, welche zwischen letzterem Körper und dem Amylwasserstoff liegen, ebenfalls darin finden wird; nämlich :

Aethylwasserstoff	C_4 H_5, H
Butyrylwasserstoff	C_6 H_7, H
Valylwasserstoff	C_8 H_9, H.

Wahrscheinlich hängt die Leuchtkraft des Steinkohlengases zum grofsen Theil von der Gegenwart dieser Körper ab, besonders von Butyryl- und Valylwasserstoff. Dafs die bis jetzt bei der Analyse des Steinkohlengases angewandten Methoden noch nicht zu der Entdeckung dieser Körper geführt haben, wird nicht für auffallend gehalten werden, wenn man bedenkt, dafs dieselben wahrscheinlich alle nicht von rauchender Schwefelsäure und Antimonperchlorid angegriffen worden, und dafs 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Aethylwasserstoff, 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Butyrylwasserstoff und 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Valylwasserstoff Mischungen geben, welche alle das

*) Diese Annal. Bd. LXXI, S. 144.

nämliche specifische Gewicht wie Methylwasserstoff (Sumpfgas) besitzen, und aufserdem in demselben Volum die nämlichen relativen und absoluten Quantitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, so dafs sie bei der Verbrennung mit Sauerstoff genau das nämliche eudiometrische Resultat geben würden, wie Methylwasserstoff. Wenn aber Steinkohlengas, nachdem man es zuvor durch rauchende Schwefelsäure oder Antimonperchlorid von den Körpern, deren Formel C_n H_n ist, befreit hat, durch Alkohol geleitet würde, so würden die fraglichen Körper ohne Zweifel absorbirt werden und könnten später wieder durch Zusatz von Wasser oder durch Kochen abgeschieden werden.

Eine genaue Untersuchung des Holz- und Steinkohlentheers nebst der, während der Darstellung sich entwickelnden Gase würde gewifs zu sehr interessanten Resultaten führen, wie diefs in der That schon Mansfield's Auffindung beträchtlicher Mengen von Phenylwasserstoff (Benzol) in dem Steinkohlen-Theeröl zeigt. Die grofse Schwierigkeit, welche eine derartige Untersuchung bisher darbot, bestand hauptsächlich darin, dafs es unmöglich ist, die vermengten Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation zu trennen; die Ursache dieser Schwierigkeit, und die Mittel derselben zu begegnen, scheinen durch die vorhergehenden Versuche angezeigt zu seyn; vergleicht man nämlich die Siedepunkte von Aethyl und Butyren, Amyl und Amylen und schreibt die Formeln dieser Körper in der Art, dafs sie gleiche Volume ausdrücken, so erhält man folgende Reihe :

	Formel für gleiches Vol. Dampf	Siedepunkt	Unterschied
Butyren (C_8 H_8)	C_4 H_4	− 17°,8 C.	5°,2 C.
Aethyl	C_4 H_5	− 23°,0	
Valeren (C_{10} H_{10}) *)	C_5 H_5	35°,0	5°,0 C.
Amylwasserstoff (C_{10} H_{12})	C_5 H_6	30°,0	
Amylen (C_{20} H_{20})	C_{10} H_{10}	160°,0	5°,0 C.
Amyl	C_{10} H_{11}	155°,0	

*) Der gleichzeitig mit Amylwasserstoff aus Amyl entstehende Körper (siehe weiter unten).

Es ergiebt sich hieraus, dafs zwei Kohlenwasserstoffe, von welchen der eine die Formel $C_n H_n$, der andere die Formel $C_n H_{n+1}$ besitzt, einen nur um 5° verschiedenen Siedepunkt besitzen, wodurch die Trennung derselben mittelst Destillation unmöglich wird; durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure würden aber aller Wahrscheinlichkeit nach, die Verbindungen von der Form $C_n H_n$ entfernt werden und da die Körper $C_n H_{(n+1)}$ und $C_{(n+1)} H_{(n+2)}$, welche in der zurückbleibenden Reihe unmittelbar auf einander folgen, in ihren Siedepunkten, so weit man bis jetzt weifs, um wenigstens 47° differiren, so liefse sich ihre Trennung durch fractionirte Destillation leicht ausführen.

Es ist ferner nicht unmöglich, dafs durch Regulirung der Temperatur bei der trocknen Destillation von Holz oder Steinkohlen beträchtliche Mengen von Amylwasserstoff wohlfeil erhalten werden könnten, welches als Material zur Beleuchtung fast alle anderen in Bezug auf Bequemlichkeit und Glanz übertreffen würde.

Valeren.

Die nämlichen Gründe, welche mich für das eine Zersetzungsproduct des Amyls die Formel $C_{10} H_{11} H$ annehmen liefsen, zeigen, dafs die rationelle Formel des zweiten Körpers $C_{10} H_{10}$ ist; denn wenn von 2 Aeq. Amyl 1 Aeq. Amylwasserstoff weggenommen wird, so bilden die übrigbleibenden Elemente $C_{10} H_{10}$, wodurch eine Lücke in der Reihe des ölbildenden Gases ausgefüllt wird.

2 Aeq. Amyl	$C_{20} H_{22}$
1 „ Amylwasserstoff	$C_{10} H_{12}$
1 Aeq. Valeren	$C_{10} H_{10}$.

Unsere Kenntnifs der rationellen Zusammensetzung der ganzen Reihe von Körpern, welche die Formel $C_{2n} H_{2n}$ besitzen, ist viel zu beschränkt, als dafs man irgend einem Gliede der-

selben einen permanenten Namen geben könnte. Ich habe den vorliegenden Körper in Uebereinstimmung mit den Namen der übrigen Glieder der Reihe Valeren genannt, ohne jedoch irgend eine Beziehung hinsichtlich seiner wahren Constitution damit ausdrücken zu wollen.

Valeren ist eine farblose und durchsichtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem und unangenehmem Geruch, der mit dem Geruch des Butyrens ($C_8 H_8$) Aehnlichkeit besitzt, soweit man wenigstens diese Eigenschaft aus einer Mischung mit Amylwasserstoff erschliefsen kann. Es siedet bei etwa 35° C. Es wird rasch und vollständig von wasserfreier Schwefelsäure und Antimonperchlorid aufgenommen, wobei in letzterem Falle ohne Zweifel eine dem Oel des ölbildenden Gases entsprechende Verbindung $C_{10} H_{10} Cl_2$ entsteht. In der Voraussetzung, dafs es 5 Vol. Kohlendampf und 10 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. condensirt enthält, würde seine Dampfdichte 2,41855 seyn :

5	Vol.	Kohlendampf	4,1461
10	„	Wasserstoff	0,6910
2	Vol.	Valeren	4,8376
1	„	Valeren	2,41855.

Die, aus der gefundenen Dampfdichte der Mischung von Valeren und Amylwasserstoff berechnete Dampfdichte 2,3863, stimmt hinlänglich nahe mit der theoretischen Zahl überein. Ich habe seine Eigenschaften nicht weiter untersucht.

Aufser den beiden oben beschriebenen Körpern liefert Jodamyl bei der Zersetzung durch Zink noch Zinkamyl, einen in seinen Eigenschaften dem Zinkäthyl und Zinkmethyl ganz analogen Stoff, deren vollständige Beschreibung ich mir für eine künftige Mittheilung vorbehalte.

Die vorhergehenden Versuche zeigen, dafs bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink vier neue Körper auftreten; nämlich :

Amyl	$C_{10}\ H_{11}$
Amylwasserstoff	$C_{10}\ H_{11}$, H
Zinkamyl . .	$C_{10}\ H_{11}'$, Zn
Valeren . . .	$C_{10}\ H_{10}$.

Jodamyl wird auch durch Kalium mit grofser Leichtigkeit zersetzt, wenn die Flüssigkeit auf den Schmelzpunct des Metalls erhitzt wird; man erhält genau dieselben Zersetzungsproducte wie bei der Anwendung von Zink, ausgenommen, dafs keine dem Zinkamyl entsprechende Kaliumverbindung entsteht. Dieses Verfahren eignet sich indessen nicht gut zur Darstellung von Amyl, weil das Jodkalium eine so voluminöse Beschaffenheit annimmt, dafs man die Flüssigkeit von diesem Salz wenigstens fünf- oder sechsmal abdestilliren mufs, bevor die Zersetzung vollendet ist, wodurch ein grofser Verlust entsteht.

In dem ganzen Bereiche der Chemie ist vielleicht keine Klasse von Verbindungen genauer untersucht worden und zugleich der Gegenstand verschiedenartigerer Ansichten gewesen, als die Gruppe von Körpern, welche man Alkohole nennt und deren Abkömmlinge, die Aether. Die ausgezeichneten Eigenschaften und Reactionen der ganzen Reihe, soweit die einzelnen Glieder derselben bekannt sind, und sowohl das theoretische als auch das practische Interesse, welches sich an den Gegenstand knüpft, machen die Auffindung der wahren Constitution zu einer der wichtigsten Aufgaben der Chemie.

Gay-Lussac hat sich zuerst mit der Bestimmung der rationellen Zusammensetzung von Alkohol und Aether beschäftigt; er deutete darauf hin, dafs dieselben als Verbindungen von ölbildendem Gas mit Wasser sich betrachten liefsen, gab aber der Ansicht den Vorzug, dafs sie ternäre Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seyen. Erstere Ansicht wurde bald darauf von Dumas *) und Boullay auf-

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. LXX, p. 95.

gegriffen und zu der wohlbekannten Theorie ausgearbeitet, nach welcher Alkohol und Aether als die Hydrate von ölbildendem Gas, die zusammengesetzten Aetherarten aber als Verbindungen des ersten Hydrats dieses Körpers mit den respectiven Sauerstoffsäuren und die Aetherarten der Wasserstoffsäuren als Verbindungen dieser Säuren mit ölbildendem Gas betrachtet werden. Diese Hypothese wurde hauptsächlich durch die damaligen Ansichten über die Constitution der Aetherschwefelsäure und des Oxamids gestützt, sowie ferner durch die damals herrschende Meinung, dafs Schwefelsäure durch Absorption von ölbildendem Gas in Aetherschwefelsäure verwandelt würde. Die hierauf folgende Entwickelung der wahren Constitution des Oxamids durch Liebig, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther erhalten wurde und der Aetherschwefelsäure entzog dieser Theorie ihre Hauptstütze und führte zu den Ansichten von Berzelius und Liebig, welche sehr allgemein wenigstens in Deutschland und England angenommen wurden. Berzelius betrachtete den Aether als das Oxyd des zusammengesetzten Radicals Aethyl (C_4 H_5) und den Alkohol als das Oxyd des Radicals (C_2 H_3); in dieser Hinsicht wurde er, wenigstens was den Aether betrifft, bald darauf von Liebig unterstützt, der indessen den Alkohol als das Hydrat des Aethyloxyds betrachtete und diese Betrachtungsweisen wurden von ihm in seinen schönen Untersuchungen über die Constitution des Oxamids *) und den Vorgang der Aetherbildung **) weiter entwickelt und ausgeführt; Liebig wurde hierdurch zu folgenden Schlüssen geführt :

1) dafs die Ansichten von Dumas und Boullay über die Constitution des Aethers, wonach dieser Körper das Hydrat des ölbildenden Gases wäre, nicht durch eine einzige Thatsache unter-

*) Diese Annalen Bd. IX, S. 129.

**) Ebendaselbst Bd. XXX, S. 129 und Bd. XXIII, S. 12.

stützt ist — dafs die Versuche mit ihr nicht übereinstimmen und sie folglich verworfen werden mufs;

2) dafs die einzig haltbare Ansicht, welcher nicht eine einzige Thatsache widerspricht, sondern welche im Gegentheil alle Beobachtungen in Beziehung auf diese Verbindungen erklärt, darin besteht, den Aether als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radicals C_4 H_5, O zu betrachten.

Derselbe Chemiker setzt noch hinzu: Ich zweifle nicht, dafs das Radical des Aethers, nämlich der Kohlenwasserstoff C_4 H_5 frei von jedem anderen Körper dargestellt werden wird *).

Die Isolirung von vier dieser zusammengesetzten Radicale der Alkoholreihe schliefst nun jeden Zweifel an ihrer wirklichen Existenz aus, und liefert einen vollständigen und befriedigenden Beweis von der Richtigkeit der von Berzelius und Liebig vor 15 Jahren angenommenen Theorie.

Die bis jetzt in freiem Zustande bekannten Radicale, nämlich Methyl, Aethyl, Valyl und Amyl gestatten uns hinlänglich ein Urtheil über die chemischen Beziehungen der ganzen Reihe. Im freien Zustande zeigen dieselben, wie man aus dem Verhalten ihrer Verbindungen hätte vorhersagen können, die gröfste Aehnlichkeit mit Wasserstoff und den edlen Metallen; wie diese Elemente sind sie in unverbundenem Zustand fast ganz indifferent und widerstehen den stärksten oxydirenden Einflüssen, während sie in statu nascenti leicht von einer Verbindungsweise in eine andere übergehen, und die Zusammensetzung der Dämpfe dieser Verbindungen ist immer derjenigen des entsprechenden einfachen Radicals, des Wasserstoffs, vollkommen analog; folgende Beispiele mögen zum Nachweis hiervon genügen:

1	Vol.	H	verbindet sich	mit	$\frac{1}{2}$	Vol.	O	zu	1	Vol.	Wasserdampf
1	„	$C_2 H_3$	„	„	$\frac{1}{2}$	„	O	„	1	„	Methyloxyddampf
1	„	$C_4 H_5$	„	„	$\frac{1}{2}$	„	O	„	1	„	Aethyloxyddampf
1	„	$C_{10} H_{11}$	„	„	$\frac{1}{2}$	„	O	„	1	„	Amyloxyddampf.

*) Diese Annalen Bd. IX, S. 1.

1	Vol.	H	verbindet	sich	mit	1	Vol.	Cl	zu	2	Vol.	H Cl
1	„	C_2H_3	„	„	„	1	„	Cl	„	2	„	C_2H_3Cl
1	„	C_4H_5	„	„	„	1	„	Cl	„	2	„	C_4H_5Cl
1	„	$C_{10}H_{11}$	„	„	„	1	„	Cl	„	2	„	$C_{10}H_{11}Cl$.

Die Verbindungen von Brom, Jod, Fluor und Cyan sind den obigen gleichfalls vollkommen analog: in der That, die Analogie zwischen den zusammengesetzten Radicalen Amyl, Aethyl und Methyl und Wasserstoff ist so grofs, dafs selbst ihre Haloïdverbindungen die nächsten Beziehungen zu den Wasserstoffsäuren zeigen, wie das Verhalten der Jodüre schlagend beweist; denn obgleich diesen Körpern die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, abgeht, so hängt diefs doch wahrscheinlich nur von der Unlöslichkeit des Farbstoffs in diesen Flüssigkeiten ab; denn selbst Jodwasserstoffsäure hat in vollkommen trocknem Zustande nicht die mindeste Wirkung auf Lackmuspapier. Man kann ferner einwerfen, dafs wässerige Chlor- oder Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur Zink schnell auflösen, während die Jodüre von Aethyl und Methyl keine Wirkung auf dieses Metall äufsern, aufser mit Hülfe von Wärme. Um mich davon zu überzeugen, inwiefern dieser Einwurf begründet sey, habe ich trocknen Chlorwasserstoff über käufliches, frisch granulirtes Zink geleitet. Es fand nicht die geringste Einwirkung statt; die glänzende Oberfläche des Metalls erhielt sich unversehrt und das entweichende Gas wurde von Wasser vollständig absorbirt, bis die Temperatur des Zinks auf etwa 100° erhöht wurde, und selbst dann war die Zersetzung des sauren Gases nur sehr unvollständig und sie hörte fast ganz auf, sobald die Oberfläche des Zinks mit Chlorid bedeckt war, obgleich die Temperatur des Metalls, bis es zu Kugeln schmolz, erhöht wurde. Dieser Versuch zeigt, dafs selbst Salzsäure, wenn frei von Wasser, nur bei der Unterstützung durch Wärme von Zink angegriffen wird, und auch dann nur schwierig. Die Leichtigkeit, mit welcher die Reihe von Körpern, welche mit Jod-

wasserstoff anfängt und mit Jodamyl endigt, von Zink zersetzt wird, scheint in umgekehrtem Verhältnifs mit dem Atomgewicht der electropositiven Gruppe zu stehen, oder mit anderen Worten: der electronegative Character der Verbindung nimmt ab, wenn das Atomgewicht zunimmt; Jodwasserstoff wird bei 100° zersetzt, Jodmethyl bei 150°, Jodäthyl schwieriger zwischen 150 und 160° und Jodamyl nur sehr schwierig bei 190°. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich zum Theil in der abnehmenden Löslichkeit des Jodzinks in der umgebenden Flüssigkeit, je mehr letztere die Eigenschaft eines Oeles annimmt. Jodwasserstoff wird ferner rasch und unter Abscheidung von freiem Jod durch die gleichzeitige Einwirkung von atmosphärischer Luft und von schwachem, zerstreutem Tageslicht zersetzt; Jodmethyl zeigt dieselbe Erscheinung, bedarf aber unter denselben Umständen längere Zeit; eine neben letzteres unter die nämlichen Verhältnisse gebrachte Probe von Jodäthyl nahm nach Verlauf von vier Monaten nicht eine Spur von Färbung an; aber in einem intensiveren, zerstreuten Tageslicht wurde es in Folge der Abscheidung von freiem Jod in wenigen Stunden braun, während Jodamyl bei starkem Tageslicht nicht eine Spur von Färbung, selbst in weit längerer Zeit zeigte, was indessen nach Cahours' Angabe im directen Sonnenlicht geschieht.

Die Zersetzung dieser Jodverbindungen durch Zink liefert ferner vollkommen entsprechende Resultate:

$$H\,J + Zn = Zn\,J + H$$
$$(C_2\,H_3)\,J + Zn = Zn\,J + (C_2\,H_3)$$
$$(C_4\,H_5)\,J + Zn = Zn\,J + (C_4\,C_5)$$
$$(C_{10}\,H_{11})\,J + Zn = Zn\,J + (C_{10}\,H_{11}).$$

Auch Hofmann's *) letzte schöne Untersuchungen über die organischen Basen scheinen mir das Anrecht dieser Haloïdverbindungen auf den Character als Wasserstoffsäuren in einer

*) Diese Annalen Bd. 73, S. 91.

sehr bemerkenswerthen Weise zu bestätigen und die Richtigkeit einer von mir in einer früheren Abhandlung *) dargelegten Annahme zu beweisen, dafs diese Radicale den Wasserstoff in vielen Verbindungen ersetzen könnten; denn Hofmann hat gezeigt, dafs diese Verbindungen sich mit Ammoniak, Anilin u. s. w. mit einer Kraft vereinigen, welche nur durch die der entsprechenden Wasserstoffsäuren übertroffen wird. Die einfachste Erklärungsweise dieser Reactionen, welche zugleich alle hierbei stattfindenden Thatsachen ausreichend erklärt, scheint die zu seyn, dafs man diese ätherischen Verbindungen als die Rolle von Wasserstoffsäuren spielend betrachtet. Obgleich die Zersetzung dieser Salze durch Kali beim ersten Blick gegen diese Annahme zu sprechen scheint, so glaube ich doch, dafs eine genauere Betrachtung der Natur der entstandenen Verbindungen und der Wirkungsweise des Alkali's diese Schwierigkeit vollständig beseitigt. Nehmen wir nämlich die Existenz von Ammonium an, so müssen wir zugeben, dafs bei der Vereinigung von Salzsäure mit Ammoniakgas das Chlor des ersteren Körpers nicht mehr mit einem einzigen Aequivalent Wasserstoff verbunden bleibt, sondern im Gegentheil sich mit der ganzen Gruppe (N H_4) vereinigt, so dafs entsprechend, wenn Ammoniakgas mit Brommethyl in Verbindung tritt, das Brom nicht mit Methyl verbunden bleibt, sondern mit der ganzen Gruppe sich vereinigt — mit Ammonium, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:

$$\left(N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ C_2 H_3 \end{cases} \right) + Br.$$

Die Einwirkung von Kali auf eine derartige Verbindung läfst sich voraussagen; denn da das Brom nicht mit Wasserstoff

*) Diese Annalen Bd. 71, S. 215.

oder Methyl in besonderer Verbindung enthalten ist, und da das Alkali eine weit stärkere Verwandtschaft zu Bromwasserstoff als zu Brommethyl hat, so ist die Natur der Zersetzung hierdurch bestimmt, und die Producte sind Bromkalium, Wasser und die neue Base, in welcher durch abermalige Behandlung mit Brommethyl in Folge eines ganz ähnlichen Vorgangs, die übrigbleibenden Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden.

Die Vertretung von Wasserstoff durch Methyl erscheint ferner in Paul Thenard's *) letzten Untersuchungen über die phosphorhaltigen Basen deutlich nachgewiesen, welche, obwohl dieser Chemiker sie in anderer Weise zusammengesetzt ansieht, offenbar nichts anderes als drei Phosphorwasserstoffe sind, in welchen Wasserstoff durch Methyl vertreten wurde; denn da Phosphorcalcium, in Berührung mit Salzsäure, die drei Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff $P\,H_3$, $P\,H_2$ und $P_2\,H$ hervorbringt, so müssen, wenn man die Wasserstoffsäure durch Methylchlorür ersetzt, die entsprechenden Verbindungen dieses Radicals entstehen. Dieser Betrachtungsweise zufolge läfst sich die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen und ihre Aehnlichkeit mit den drei Phosphorwasserstoffen in folgender Weise darstellen:

Wasserstoffverbindungen:	Methylverbindungen:	
$P\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$P\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_2\,H_3\end{matrix}\right.$	und $P\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_2\,H_3\\C_2\,H_3\end{matrix}\right.$
$P\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$	$P\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_2\,H_3\end{matrix}\right.$	
$P_2\;H$	$P_2\;(C_2\,H_3)$.	

Da P. Thenard erwähnt, eine ähnliche Reihe, welche Methyl enthält, dargestellt zu haben, so ist es kaum zu bezweifeln, dafs auch eine andere, welche Amyl enthält, dargestellt werden wird. Die merkwürdigen Beziehungen dieser

*) Compt. rend. XXIV, p. 892.

Körper zu Ammoniak und den Basen von Hofmann und Wurtz sind nicht zu verkennen. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob die Phosphorwasserstoffe selbst basische Eigenschaften besitzen, oder nicht *).

Die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Wasserstoff zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche die Radicale der Reihe, zu welcher Methyl, Aethyl etc. gehören, besitzen, und welche die verwandte, mit Phenyl beginnende Reihe zu theilen scheint, führt zu einer einfachen Ansicht über die Zusammensetzung einer Anzahl von Verbindungen, deren rationelle Formeln bis jetzt als zweifelhaft angesehen wurden.

Grubengas	$C_2\ H_3 + H$	Methyl-Wasserstoff **)
Gas, erhalten aus Zinkäthyl und Wasser und bei der Spaltung von Aethyl in $C_4\ H_4$ und $C_4\ H_6$	$C_4\ H_5 + H$	Aethyl- „
Flüchtige, oben beschriebene Flüssigkeit . .	$C_{10}\ H_{11} + H$	Amyl- „
Phenol (Benzol) . . .	$C_{12}\ H_5 + H$	Phenyl- „
Toluol	$C_{14}\ H_7 + H$	Toluyl- „
Cumol	$C_{18}\ H_{11} + H$	Cumyl- „
Cymol	$C_{20}\ H_{13} + H$	Cymyl- „

Die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese wird durch die Einwirkung von Chlor auf das aus Cyanäthyl erhaltene, sogenannte Methyl ***) noch unterstützt, während die Bildung von

*) Die basischen Eigenschaften der Verbindung PH_3 und die Analogie derselben mit Ammoniak sind in der That schon von Rose nachgewiesen worden.

**) Kolbe hat schon für diesen Körper obige rationelle Formel vorgeschlagen. Handwörterbuch der Chemie. Art. Grubengas.

***) Es ist sehr wahrscheinlich, dafs das bei der Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium entstehende sogenannte Methylgas gleichfalls Aethylwasserstoff, und daher nur isomer mit dem wahren Radical Methyl ist, welches bei der Electrolyse der Essigsäure und der Zersetzung von Jodmethyl durch Zink erhalten wird.

Nitroverbindungen von Phenol, Toluol etc. (durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch NO_4) die bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff die Basen Anilin, Toluidin etc. liefern, zusammengehalten mit der wahren Constitution dieser Basen, welche kürzlich so vollständig und befriedigend von Hofmann nachgewiesen wurde, zu ihren Gunsten ein bedeutendes Gewicht in die Wagschale legt. Durch dieselbe Ansicht erklärt sich aufserdem die Entstehung von Grubengas und Phenol bei der trocknen Destillation von resp. essigsaurem und benzoësaurem Kali mit Barythydrat auf die einfachste und genügendste Weise :

$$\begin{array}{l} \text{Essigsaures Kali} \\ \\ \text{Barythydrat} \end{array} \left\{\begin{array}{l} KO \\ C_2\ O_3 \\ C_2\ H_3 \\ BaO \\ HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_2\ H_3 + H \\ KO,\ CO_2 \\ BaO,\ CO_2 \end{array}\right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Benzoësaures Kali} \\ \\ \text{Barythydrat} \end{array} \left\{\begin{array}{l} KO \\ C_2\ O_3 \\ C_{12}\ H_5 \\ BaO \\ HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_{12}\ H_5 + H \\ KO,\ CO_2 \\ BaO,\ CO_2 \end{array}\right.$$

Ich beschäftige mich gegenwärtig mit einigen Versuchen über die trockne Destillation der Salze von Metacetonsäure, Buttersäure und Baldriansäure mit Barythydrat, um zu erforschen, ob hierbei nicht in gleicher Weise die Wasserstoffverbindungen der Radicale Aethyl, Butyryl und Valyl entstehen; die Resultate dieser Versuche werde ich in Kurzem mittheilen.

Die Schlüsse, zu welchen obige Betrachtungen führen, lassen sich kurz in folgender Weise ausdrücken :

1) die Radicale der Reihe, zu welcher Methyl, Aethyl etc. gehören, besitzen genau das chemische Verhalten und den Character von Wasserstoff, nur sind sie weniger electropositiv als dieser ;

2) diese Radicale können den Wasserstoff in jeder Verbindung ersetzen, in welcher dieses Element die Rolle eines

einfachen Radicals spielt und nicht in einer die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielenden Gruppe enthalten ist;

3) dafs die Haloïdverbindungen dieser Körper als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können, in welchen der Wasserstoff durch eines dieser Radicale vertreten ist; und dafs die organischen Säuren der Reihe $(C\,H)_n + O_4$ als Ameisensäure angesehen werden können, worin das gepaarte Wasserstoffatom in gleicher Weise ersetzt ist;

4) die Vertretung von Wasserstoff im Ammoniak durch diese Radicale, wie z.B. die Basen von Wurtz und Hofmann zeigen, macht die Annahme des hypothetischen Radicals Amid unnöthig;

5) diese Radicale besitzen aufser der Eigenschaft sich mit electronegativen Elementen zu vereinigen, auch noch die, mit Wasserstoff in Verbindung zu treten.

Ich ergreife diese Gelegenheit, Herrn Prof. Liebig, in dessen Laboratorium vorstehende Untersuchung ausgeführt wurde, meinen wärmsten Dank für seinen Rath und seine freundliche Unterstützung auszudrücken.

Ueber den Stickstoffbor;

von *F. Wöhler.*

Balmain hat bekanntlich vor 8 Jahren eine Verbindung von Bor mit Stickstoff entdeckt, der er, auf den Grund ihrer vermeintlichen Eigenschaft, sich gleich dem Cyan mit Metallen verbinden zu können, einen analogen Namen, den Namen *Aethogen* gab *). Später erkannte er, dafs alle von ihm als

*) Journal für pract. Chemie XXVII, 422 und XXX, 14.

Aethonide beschriebenen Körper eine und dieselbe Substanz seyen, nämlich Stickstoffbor, ohne einen wesentlichen Gehalt an Metall *). Er erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Borsäure mit Cyankalium, oder mit Cyanzink, oder mit Cyanquecksilber und Schwefel. Ich fand nachher, dafs man sie vortheilhaft auch durch Glühen eines wasserfreien Gemenges von Borax und Kaliumeisencyanür erhalten kann **).

Die Beobachtung, dafs sich beim Erhitzen von wolframsaurem Kali mit Salmiak, Stickstoffwolfram bildet ***), veranlafste mich, auf demselben Wege auch die Bildung von Stickstoffbor zu versuchen. Dieser Versuch hat der Erwartung vollkommen entsprochen, ich erhielt dadurch einen Körper, der alle Eigenschaften der von Balmain vermittelst der Cyanüre dargestellten Verbindung besitzt, und der, wie ich weiter unten zeigen werde, aus B N besteht, also so zusammengesetzt ist, dafs er sich mit Wasser gerade auf in Borsäure und Ammoniak verwandeln kann.

Um auf diese Weise den Stickstoffbor darzustellen, vermischt man sehr innig 1 Theil reinen und vollkommen entwässerten Borax mit 2 Thln. getrocknetem Salmiak, beide sehr fein gerieben, füllt das Gemenge in einen Tiegel von Porcellan oder am besten von Platin, und erhitzt es darin, bedeckt, bis zum vollen Glühen. Ein gewöhnlicher Thontiegel ist weniger geeignet dazu, weil das Product, in Folge der Bildung von Eisenchlorid, sehr eisenhaltig werden kann. Bei kleineren Mengen kann man sich auch eines Glasgefäfses bedienen. Man erhält eine weifse, ungeschmolzene, poröse Masse, die man, fein zerrieben, mit einer gröfseren Menge Wassers, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat, längere Zeit bis zum vollen Sieden

*) A. a. O. XXXII, 494.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie III, 113.

***) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 197.

erhitzt *). Der Stickstoffbor scheidet sich dann als ein weifses Pulver ab, welches man abfiltrirt, mit heifsem Wasser vollkommen auswäscht und trocknet.

Hatte man ihn in einem Thontiegel, oder mit nicht gereinigtem, nicht umkrystallisirtem Borax bereitet, so ist es nothwendig, ihn zur Entfernung von fremden Beimengungen noch mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, und selbst hierdurch gelingt es nur unsicher, ihn rein zu erhalten.

So dargestellt, bildet der Stickstoffbor ein vollkommen weifses, leichtes Pulver, welches selbst bei 500facher Vergröfserung als eine ganz amorphe, körnige, milchweifse Masse erscheint. Auf die Haut läfst er sich talkartig einreiben und ertheilt ihr eine grofse Glätte. Er besitzt alle die von Balmain angegebenen characteristischen Eigenschaften, er leuchtet in der Kante einer Flamme mit glänzendem, grünlichweifsem Licht, er entwickelt, mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak, und erleidet keine Veränderung weder durch concentrirte Säuren, noch concentrirte Alkalien, noch durch Glühen in Wasserstoffgas oder Chlorgas. In einem Strom von Wasserdampf wird er schon bei mäfsiger Glühhitze vollständig in Ammoniak und Borsäure verwandelt, wobei sich letztere mit den Wasserdämpfen grofsentheils verflüchtigt, so dafs man bei deren Condensation eine Auflösung von borsaurem Ammoniak erhält.

Aufserdem habe ich noch folgende Beobachtungen darüber gemacht:

In einem Porcellantiegel, der, von Kohlenpulver umgeben, in einem Thontiegel stand, einer einstündigen Nickelschmelzhitze

---

*) Wendet man zuerst reines Wasser an und läfst die abfiltrirte Lösung langsam verdunsten, so schiefst Kochsalz in sehr scharfen, klaren Octaëdern an. Beim Erhitzen werden sie milchweifs, ohne ihre Form und ihren Glanz zu verlieren. Aus ihrer Lösung in Wasser erhält man wieder Würfel.

ausgesetzt, blieb der Stickstoffbor ganz unverändert, er erlitt weder eine Schmelzung, noch verlor er Stickstoff.

In der durch Sauerstoffgas geblasenen Alkoholflamme verbrennt er rasch mit grünlichweifser, schwacher Flamme und Borsäuredampf. Dagegen ist er nicht zum Brennen zu bringen, wenn man ihn über der grofsen Spirituslampe in einem kleinen Platintiegel bis zum vollen Glühen erhitzt und Sauerstoffgas darauf leitet. Auch leuchtet er dann nicht, wie denn überhaupt seine merkwürdige Eigenschaft, glänzender als irgend ein anderer Körper mit grünlichweifsem Licht zu phosphoresciren, nur in Berührung mit einer Flamme zum Vorschein kommt, was indessen stets mit einer, wenn auch nur äufserst langsamen Oxydation verbunden ist. Ganz besonders lebhaft schien mir der in Chlorgas geglühte zu leuchten, wogegen fremde Einmengungen das Leuchten völlig zu verhindern scheinen.

Ganz ausgezeichnet ist ferner die Eigenschaft des Stickstoffbors, beim Glühen mit leicht reducirbaren Metalloxyden, unter Reduction derselben, jedoch ohne Feuererscheinung, Stickoxydgas oder salpetrige Säure zu bilden. Erhitzt man ihn in einem Glasrohr mit Bleioxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd, so erfüllt sich das Rohr mit starkem rothem Dampf.

In einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser bis zu 200° erhitzt, bildet er Ammoniak und Borsäure; die Verwandlung bei dieser Temperatur geht aber nur sehr langsam vor sich. Läfst man die Wirkung viele Stunden lang dauern, so findet man das Glas, wenn die Röhre nicht explodirt ist, bis tief in seine Masse angegriffen und in eine weifse, weiche, opalähnliche Substanz verwandelt. Das Wasser enthält dann Kieselsäure, Borsäure, Kali und freies Ammoniak.

Wiewohl bei einer nur kurz dauernden Einwirkung selbst heifse concentrirte Schwefelsäure auf den Stickstoffbor ohne Wirkung ist, so wird er doch davon, wiewohl nur sehr langsam, in Borsäure und Ammoniak verwandelt, wenn man ihn

bis zum Verdampfen der Säure lange Zeit mit ihr erhitzt. Noch leichter geschieht diefs durch Digestion mit rauchender Flufssäure, unter Bildung von viel Fluorborammonium.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt der Stickstoffbor beim Glühen mit wasserfreiem kohlensaurem Kali. Er verwandelt sich damit gerade auf in borsaures und in *cyansaures Kali*, er zersetzt also die Kohlensäure und reducirt daraus den Kohlenstoff, der sich mit dem Stickstoff zu Cyan vereinigt, gewifs eine unerwartete Bildungsweise von Cyan, die indessen mit der von Berzelius gemachten Beobachtung, dafs freier Bor, mit kohlensaurem Kali erhitzt, auf Kosten der Kohlensäure verbrennt und daraus Kohle abscheidet, ganz im Einklang steht. 1 Aeq. Stickstoffbor und 2 Aeq. kohlensaures Kali ($BN + 2\,KO, CO^2$) enthalten dieselben Elemente in derselben Menge, wie 1 Aeq. borsaures und 1 Aeq. cyansaures Kali ($KO, BO^3 + KO, C^2NO$). Diese wechselseitige Zersetzung geht mit grofser Leichtigkeit, schon bei schwacher Glühhitze im Platintiegel über der grofsen Spirituslampe, vor sich. Ein Gemenge von Stickstoffbor und trocknem kohlensaurem Kali nach dem obigen Aequivalentverhältnifs (nämlich = 3 : 17) erhitzt, schmilzt bei einer Temperatur, bei der kohlensaures Kali für sich nicht schmelzen würde, leicht und ruhig zu einem wasserklaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer sehr krystallinischen, weifsen Masse erstarrt. Sie besteht nun aus fast gleichen Gewichtstheilen borsaurem und cyansaurem Kali und wird von Wasser klar aufgelöst. Ich habe daraus gut krystallisirten, reinen Harnstoff, und aus diesem krystallisirte Cyanursäure dargestellt. Wendet man den Stickstoffbor im Ueberschufs an, so bildet sich zugleich viel Cyankalium, aus dem ich Berlinerblau und Blausäure machen konnte. — Stickstoffbor, in einem Porcellanrohr bis zum starken Glühen in freiem Kohlensäuregas erhitzt, zersetzt dasselbe nicht.

Was die directen Beweise für die Zusammensetzung des Stickstoffbors betrifft, so führten anfangs die unter einander

sehr abweichenden Analysen, angestellt mit Substanz von ungleicher Bereitung, nur zu dem Resultat, dafs dieser Körper, wenn er nicht mit aller Sorgfalt bereitet wurde, von sehr ungleicher Zusammensetzung, das heifst in hartnäckiger Verbindung mit fremden Beimischungen, wie es scheint hauptsächlich Borsäure, erhalten wird. Ich lasse diese Versuche unangeführt, da sie weiter keinen Werth haben, und will nur die angeben, die mit Substanz von sorgfältiger, jedoch ungleicher Bereitung gemacht wurden und dabei unter einander nahe übereinstimmende Resultate gaben.

Bei der Leichtigkeit, womit der Stickstoffbor mit Hydraten Ammoniak bildet, hatte die Bestimmung des Stickstoffgehaltes keine Schwierigkeit. Sie geschah, wie bei einer organischen Substanz, durch Glühen mit Natronkalkhydrat, welches, um es etwas schmelzbarer zu machen, etwas mehr Natronhydrat als gewöhnlich enthielt. Vier Analysen mit Substanz von ungleicher Bereitung, sämmtlich von Hrn. Dr. Städeler gemacht, gaben 48,13 — 49,63 — 50,77 und 51,36 pC. Stickstoff.

Der zu der letzten Analyse angewandte Stickstoffbor mit 51,36 pC. Stickstoff war mit Flufssäure behandelt. 0,289 Grm. hatten 2,363 Grm. Platinsalmiak gegeben.

Für die directe Bestimmung des Borgehaltes blieb nur ein Weg, nämlich die Oxydation durch Erhitzen mit einem genau bestimmten Gewicht von salpetersaurem Bleioxyd. Was der geschmolzene Rückstand mehr wog, als das Bleioxyd, welches zurückbleiben mufste, konnte nur Borsäure seyn. Diese Methode, von der sich wohl auch noch in manchen anderen Fällen Anwendungen werden machen lassen, ist sehr leicht und rasch ausführbar und gibt, wie ich denke, sichere Resultate. Das Salz dazu mufs natürlicherweise vollkommen rein, trocken und sehr fein gerieben seyn. Da es schon in mäfsiger Hitze leicht zersetzt wird, so mufs man es mit Vorsicht trocknen. Die Schmelzung kann in einem Platintiegel geschehen, sobald man

einen grofsen Ueberschufs von Salz anwendet. Nimmt man zu wenig, so wird Blei reducirt und legirt sich mit dem Platin. Die Vermischung der zu oxydirenden Substanz geschieht erst in dem Tiegel vermittelst eines dicken, polirten Platindrahtes; sie mufs sehr sorgfältig seyn. Da sich die Masse ziemlich stark aufbläht, so hat man anfangs mit Vorsicht zu erhitzen. Zuletzt erhitzt man einige Augenblicke zum Glühen, bis die Masse ruhig fliefst.

0,180 Grm. von dem mit Flufssäure behandelten Stickstoffbor, bei 150° getrocknet, zusammengeschmolzen mit 6,068 Grm. salpetersaurem Bleioxyd, gaben 4,334 geschmolzenen Rückstand. Davon abgezogen die in dem Salz enthaltene Bleioxydmenge = 4,088, bleiben 0,246 für entstandene Borsäure, enthaltend 0,0768 Bor oder 42,66 pC. im Stickstoffbor. Ein zweiter Versuch gab 42,23.

Fünf andere Versuche mit Stickstoffbor von dreierlei Bereitung gaben 41,93 — 41,61 — 40,88 — 40,87 — 40,38 pC. Bor.

Nimmt man die für Stickstoff und Bor gefundenen höchsten Zahlen als die richtigsten an, so erhält man für 100 Thle. Stickstoffbor :

Bor	42,66
Stickstoff	51,36
Verlust	5,98.

Dieser Verlust kann nur Sauerstoff, und dieser wohl nur in Form von Borsäure in der Verbindung enthalten seyn, da letztere, wie besondere Versuche gezeigt haben, weder Chlor noch Natrium enthält. Auf Aequivalente berechnet würden die obigen Zahlen einer Verbindung von 1 Aeq. Borsäure mit 14 Aeq. Stickstoffbor ($BO^3 + 14\ BN$) entsprechen, die enthalten würde :

Bor	42,617
Stickstoff	51,124
Sauerstoff	6,259.

Eine Verbindung in einem solchen Verhältnifs ist höchst unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist es anzunehmen, dafs der, in der Menge auch variirende Borsäuregehalt in Folge der Entstehungsweise und des ganz ungeschmolzenen, amorphen Zustandes des Stickstoffbors in diesem nur mechanisch und durch die gewöhnlichen Lösungsmittel unausziehbar innig eingemengt enthalten ist, in ähnlicher Weise, wie z. B. Zucker in Vermischung mit Borsäure verkohlt, eine Kohle geben würde, aus welcher wahrscheinlich nicht der ganze Borsäuregehalt durch Behandeln mit Lösungsmitteln ausgezogen werden könnte.

Der reine, borsäurefreie Stickstoffbor BN, der also noch nicht dargestellt worden ist, wenn sich nicht der nach Balmain's Verfahren bereitete, bis jetzt noch nicht analysirte als solcher erweist, würde in 100 Thln. enthalten :

Bor	43,76
Stickstoff	56,24.

Ueber einige neue Salze von organischen Basen; von *G. W. Elderhorst* *)

I. *Flufssaure Salze.*

1) *Flufssaures Strychnin.* Strychnin löst sich in erwärmter, mäfsig concentrirter Flufssäure leicht auf. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung schiefsen beim Erkalten concentrisch gruppirte, oft über $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Prismen an, von denen man unter einer Glocke über Kalkhydrat die anhängende Säure abdunsten läfst.

*) Fragment einer Arbeit, die ich dem Verf. als Thema zu einer Dissertation vorgeschlagen hatte, die aber leider unterbrochen werden mufste. *W.*

Es ist diefs ein saures Salz, zusammengesetzt nach der Formel: Str HF + 3 HF + 4 $\dot{H}$. Es bildet farblose, 4seitige Säulen mit rhomboïdalem Querschnitt, gehört also in das trimetrische System. In heifsem Wasser ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem, etwas leichter in heifsem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen verliert es Wasser, wird dann roth und zerstört. Ueber Schwefelsäure verliert es 3 Atome Wasser, indem dabei die Krystalle undurchsichtig werden und wie erweichen, so dafs sie an einander kleben. Bei 100° geht auch das vierte Wasseratom fort.

0,220 Grm. Salz, über Schwefelsäure entwässert, gaben 0,4751 CO^2 und 0,1216 HO, entsprechend 58,96 pC. Kohlenstoff und 6,132 Wasserstoff.

0,2405 gaben 0,522 CO^2 und 0,134 HO = 59,26 C und 6,182 H.

0,330 gaben 0,724 CO^2 = 59,77 C.

Mit Zugrundlegung der neuen Atomgewichtsbestimmungen von Nicholson und Abel für das Strychnin und der von Louyet für das Fluor, entsprechen diese Resultate der Formel: Str HF + 3 HF + $\dot{H}$ für das über Schwefelsäure entwässerte Salz. Denn es ist:

	berechnet	gefunden		
C^{42}	59,61	58,96	59,26	59,77
H^{27}	6,33	6,13	6,18	—
N^2	6,61	—	—	—
O^5	9,50	—	—	—
F^4	17,95	—	—	—

0,863 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, im Wasserbade in einer Platinschale zur Trockne verdunstet, die Masse mit Alkohol macerirt und das Platindoppelsalz auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug

1,105 Grm., entsprechend 79,14 pC. Strychnin im flufssauren Salz. Nach der Formel mufs es 78,98 enthalten.

0,376 Grm. Strychnin, bei 100° getrocknet, wurden in Flufssäure aufgelöst, die Lösung langsam und vorsichtig zur Trockne verdunstet und die Masse bei 100° getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor. Die Gewichtszunahme betrug 0,090 Grm., entsprechend 23,94 pC. Nach der Formel mufste sie 23,92 betragen.

0,6392 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0475, entsprechend 7,43 pC. Wasser. Nach der Formel mit 4 At. Wasser mufste es 7,99 pC. verlieren.

0,324 über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 100° 0,005 Wasser, entsprechend 1,53 pC., also verliert das lufttrockne Salz über Schwefelsäure 7,43—1,53 = 5,90 pC. Wasser. 3 Atome machen 5,99 pC. aus.

Von 100 bis 150° erleidet das Salz keinen weiteren Gewichtsverlust; weiter erhitzt, zersetzt es sich.

Eine directe Bestimmung des Fluorgehalts durch Fällung mit Chlorcalcium gab kein mit den obigen Bestimmungen übereinstimmendes Resultat.

In *Kieselfluorwasserstoffsäure* löst sich das Strychnin ebenfalls sehr leicht und in grofser Menge auf. Aber hierbei bildet sich blofs flufssaures Strychnin und es wird Kieselsäure abgeschieden.

2) *Flufssaures Brucin.* Aus einer Lösung von Brucin in mäfsig starker, warmer Flufssäure schiefst beim Erkalten das Salz in kleinen, farblosen, wohl ausgebildeten, zum trimetrischen System gehörenden Prismen an. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, aber nur wenig in kochendem Alkohol, und kaum bemerkbar in kaltem. Bei 100° verlor es 3,34 pC. Wasser.

3) *Flufssaures Chinin.* Frisch gefälltes Chinin löst sich in grofser Menge in Flufssäure auf. Aber selbst nach starker Concentration und langer Ruhe krystallisirt das Salz nicht. Fast

zur Trockne verdunstet verwandelt es sich in eine aus sehr feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Masse, die an der Luft bald wieder zerfliefst. In Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich; nur beim raschen Verdunsten ist es ähnlich wie aus Wasser fein krystallisirt zu erhalten.

4) *Flufssaures Cinchonin.* Frisch gefälltes Cinchonin löst sich in grofser Menge in verdünnter Flufssäure. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in farblosen Prismen. Aus Alkohol krystallisirt es nur, wenn die Lösung fast bis zur Trockne verdunstet ist, in äufserst feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, jedoch nur an der Oberfläche; die darunter befindliche Masse ist ein zäher, gelblicher Syrup. Sehr schön krystallisirt erhält man es aus verdünntem Alkohol.

Die Krystalle gehören zum trimetrischen System; es sind 4seitige Säulen mit rhomboïdalem Querschnitt und aufgesetzten 4seitigen Pyramiden. Bei 100° werden sie milchweifs.

Beim Erhitzen wird es schön purpurroth, gibt ein rothes Sublimat, entwickelt Flufssäure und verkohlt.

0,9682 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,0265 Wasser = 2,74 pC.
0,8330 „ „ „ „ 0,024 „ = 2,88 „

0,9358 Salz, bei 100° getrocknet, in verdünnter Salzsaure gelöst, mit Platinchlorid versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die Masse mit einem Gemische von Alkohol und Aether macerirt und das abfiltrirte, ausgewaschene Doppelsalz verbrannt, gaben 0,524 Grm. Platin, entsprechend 87,52 pC. Nach der Formel : Cin $\overline{H}F$ mufs das Salz 88,51 pC. Cinchonin enthalten.

5) *Flufssaures Morphin.* Es bildet farblose, zolllange 4seitige Prismen. Es ist nicht sehr leicht löslich; in Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

II. *Chromsaures Salz.*

Chromsaures Cinchonin. Es entsteht in Gestalt eines gelben, amorphen, am Glase festhaftenden Niederschlags beim

Vermischen einer kalten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin mit einer ebenfalls kalten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali. Nach längerer Zeit bilden sich darin auch gelbe prismatische Krystalle aus. Bei Anwendung warmer Lösungen schmilzt der Niederschlag zu einer gelbbraunen, klebenden, sehr zähen, beim Ausziehen atlasglänzend werdenden Masse, die bei dem Versuch, sie in heifsem Wasser zu lösen, noch dunkler wird. Dieselbe Zersetzung erleidet sie mit heifsem Alkohol.

III. *Harnsaure Salze.*

1) *Harnsaures Cinchonin.* Es entsteht, wenn man Harnsäure und frisch gefälltes Cinchonin, letzteres im Ueberschufs, mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt. Es krystallisirt in 3—4 Linien langen Prismen, worunter man viele, dem Harmotom ähnliche Zwillinge bemerkt. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, eben so in heifsem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen verkohlt es unter Entwickelung der Producte des Cinchonins und der Harnsäure.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt dieses Salz beim Trocknen, sowohl in der Wärme, als auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Die an sich klaren Krystalle werden undurchsichtig und zerfallen zu einem weifsen Pulver, welches zuletzt eine schön schwefelgelbe Farbe annimmt. Beobachtet man diese Veränderung unter dem Mikroscop, so zeigt sich dabei dieselbe Erscheinung wie beim gelben Quecksilberjodid, man bemerkt in den Krystallen eine unaufhörliche Bewegung, indem sie sich in eine zahllose Menge kleiner Krystallindividuen, ohne Zweifel von einer anderen Form, verwandeln. Oft sieht man sogar einzelne der letzteren mit einer gewissen Heftigkeit aus den Seitenflächen der primitiven Krystalle hervorschiefsen. Schon mit blofsen Augen ist bei einer etwas gröfseren Masse von Krystallen dieser Zustand von Bewegung zu sehen.

0,5388 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,074 oder 13,73 pC. Wasser. Darüber hinaus findet kein Gewichtsverlust statt; bei 180° fängt es an zerstört zu werden.

0,6105 bei 100° getrocknetes Salz, mit einem Gemische von concentrirter Salzsäure und Alkohol digerirt und die abgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet, gaben 0,2235 wasserhaltiger Harnsäure, entsprechend 32,69 pC. wasserfreier.

0,8506 wasserfreies Salz gaben auf dieselbe Art 0,3094 wasserhaltiger = 32,47 pC. wasserfreier Harnsäure.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Cinchoninlösung wurde mit Platinchlorid und Aether (um das Doppelsalz unlöslicher zu machen) versetzt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen hinterliefs letzteres 0,353 Platin, entspr. 0,552 oder 64,89 pC. Cinchonin.

Hiernach ist das bei 100° getrocknete Salz wasserfreies, neutrales harnsaures Cinchonin = $C^{20}H^{12}NO\,HO + C^{5}HN^{2}O^{2}$.

	berechnet	gefunden	
Cinchonin	64,72	64,89	—
Harnsäure (ohne Wasser)	31,50	32,69	32,47.

Das krystallisirte Salz enthält 4 Atome oder 12,49 pC. Wasser. Gefunden wurden 13,73.

2) *Harnsaures Chinin*, auf dieselbe Art bereitet, ist nicht krystallisirt zu erhalten. Die Lösung trocknet zu einer weifsen, blättrigen, amorphen Masse ein.

3) *Harnsaures Morphin.* Man erhält es durch Kochen von Harnsäure und Morphin mit Wasser. Aus der siedend filtrirten Lösung krystallisirt das Salz in kurzen, etwas bräunlichen, concentrisch gruppirten Prismen. Es konnte nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, es schied sich dann als eine amorphe, braune Haut ab.

IV. *Oxalursaure Salze.*

1) *Oxalursaures Cinchonin.* Durch Sättigen einer Lösung von Parabansäure mit überschüssigem Cinchonin bei Siedhitze. Die Lösung trocknet zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse ein, die allmälig weifs und krystallinisch wird. Salzsäure scheidet daraus pulverige Oxalursäure aus. Beim Kochen mit Salzsäure löst sie sich auf unter Bildung von Oxalsäure.

2) *Oxalursaures Strychnin.* Dieses Salz scheint nicht zu existiren, wenigstens konnte es nicht durch Kochen von Strychnin mit Parabansäurelösung hervorgebracht werden. Aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirten lange, platte, gelbliche Prismen, welche *oxalsaures* Strychnin waren.

Ihre Lösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der Flüssigkeit wurde reine krystallisirte Oxalsäure erhalten.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,3267 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, 0,828 CO^2 und 0,1932 HO.

Neutrales oxalsaures Strychnin besteht aus :

		gefunden
C^{44}	69,84	69,29
H^{23}	6,07	6,56
N^2	7,39	—
O^8	16,70	—

Auch durch Fällung der Oxalsäure mit Kalksalz und Verwandlung des oxalsauren Kalks in Gyps wurde von letzterem eine mit der vorausgesetzten sehr nahe übereinstimmende Quantität erhalten.

Das krystallisirte Salz enthält 4 Atome oder 9,51 pC. Wasser. 0,3977 lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0392 = 9,88 pC. Wasser. Die Krystalle werden schon bei 100° weifs.

Es ist also anzunehmen, dafs das oxalursaure Strychnin beim Erhitzen seiner Lösung sogleich zerfällt in oxalsaures Strychnin und in oxalsauren Harnstoff.

V. *Cyanursaure Salze.*

1) *Cyanursaures Cinchonin* wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Cinchonin in einer siedenden, gesättigten Lösung vou Cyanursäure bereitet. Aus der vom überschüssigen Cinchonin abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz in flachen, 4seitigen, geschobenen Säulen. In Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Es war leicht zu beweisen, dafs die Krystalle nicht blofse Cyanursäure waren, sondern Cinchonin enthielten.

1,2988 Grm. Salz verloren bei 100° 0,231 oder 17,79 pC. Wasser. Dieselbe Wassermenge verlor es auch über Schwefelsäure. Bis 200° findet kein weiterer Verlust statt, es wird dann zersetzt unter Bildung von einem nach Bittermandelöl riechenden Dampf.

2) *Cyanursaures Chinin* ist weifs, amorph, weder aus seiner Lösung in Wasser, noch aus der in Alkohol krystallisirbar.

3) *Cyanursaures Morphin* wurde in farblosen, schmalen, ½ Zoll langen, concentrisch gruppirten Prismen erhalten, stets zusammen mit Krystallen von freier Cyanursäure, selbst bei überschüssigem Morphin. Beim Umkrystallisiren zersetzte es sich unter Bildung einer weifsen, amorphen Masse.

VI. *Hippursaure Salze.*

1) *Hippursaures Strychnin.* Eine siedend gesättigte Lösung von Hippursäure mit Strychnin gesättigt, krystallisirt nicht. Beim Verdunsten wird sie syrupförmig und bildet später eine ziemlich feste, amorphe, durchsichtige Masse, die erst nach Monaten fest und weifs wird und dann aus mikroscopischen, warzenförmig vereinigten Nadeln besteht. Aus ihrer concentrirten Lösung schied Salzsäure ein Gemenge von Krystallen von Hippursäure und von salzsaurem Strychnin aus.

2) *Hippursaures Morphin.* Es scheint nicht krystallisirbar zu seyn. Beim Verdunsten wird seine Lösung syrupförmig und erstarrt dann zu einer festen, amorphen, durchsichtigen Masse.

3) *Hippursaures Cinchonin.* Es ist ebenfalls ganz unkrystallisirbar. Die Lösung wird erst syrupförmig und erstarrt später zu einer amorphen, festen, durchsichtigen Masse. Durch Salzsäure wird aus der Lösung Hippursäure in Krystallen ausgeschieden, durch Ammoniak Cinchonin daraus gefällt.

Ueber einige Verbindungen von Metallchloriden mit Cyanchlorid und mit Cyanwasserstoffsäure;

von *L. Klein* *).

---

1. *Zinnchlorid und Cyanwasserstoff.*

Zinnchlorid und wasserfreie Blausäure mit einander vermischt, vereinigen sich mit grofser Heftigkeit, jedoch ohne bemerkbare Erwärmung, offenbar weil durch die rasch eintretende Abdunstung von Blausäure und von gebildeter Verbindung eine compensirende Abkühlung entsteht. Die Verbindung ist ein fester, krystallinischer Körper. In schönen Krystallen erhält man sie, wenn man zu Zinnchlorid, welches in einem Rohr eine gröfsere Fläche darbietet, Blausäure in Gasform leitet. Das Chlorid erwärmt sich dabei bis zu ungefähr 30°, wobei sich die gebildete Verbindung verflüchtigt. Sie bildet dann farblose, klare, stark lichtbrechende Krystalle, wie es scheint isomorph mit der entsprechenden Titanverbindung. Sie scheint eben so flüchtig zu

---

*) Die Existenz der Bd. LXXIII, S. 226 beschriebenen Verbindungen von Titanchlorid mit Cyanchlorid und mit Cyanwasserstoffsäure machten es wahrscheinlich, dafs auch noch andere Chloride ähnliche Verbindungen bilden würden. Ich habe Hrn. Klein veranlafst, hierüber einige Versuche zu machen; sie haben die hier beschriebenen Resultate gegeben. *W.*

seyn, wie die wasserfreie Blausäure; in einem trocknen Luftstrom verdunstet sie so rasch wie diese. Die Krystalle werden dabei weifs, undurchsichtig; eben so in Blausäuredampf. In feuchter Luft raucht sie stark und zersetzt sich unter Abdunstung von Blausäure. Mit Wasser geschieht diefs unter Erhitzung. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter starker Erhitzung zu einem weifsen, sublimirbaren Körper.

Wegen ihrer grofsen Flüchtigkeit gelang es mir nicht, die quantitative Zusammensetzung dieser Verbindung mit Sicherheit festzustellen. Sehr wahrscheinlich ist sie wie die analoge Titanverbindung zusammengesetzt, nämlich $H\, Cy + Sn\, Cl^2$.

Mit *Cyanchlorid* scheint das Zinnchlorid keine Verbindung einzugehen.

2. *Antimonchlorid und Cyanwasserstoff.*

Die Vereinigung beider geht mit Heftigkeit vor sich, indem beide Flüssigkeiten zu einer weifsen, fein krystallinischen Masse erstarren. Leitet man den Dampf von wasserfreier Blausäure zu bis 30° erhitztem Antimonchlorid, so erhält man die Verbindung deutlicher krystallisirt in klaren Prismen. Sie verflüchtigt sich zwischen 70 und 100°, aber unter partieller Zersetzung, indem Blausäure frei wird und eine anfangs weifse, nachher gelb und braun werdende Masse zurückbleibt. Auch in einem Strom von Kohlensäuregas war sie nicht ganz unzersetzt zu verflüchtigen. Sie raucht nicht in feuchter Luft, zerfliefst aber; Wasser scheidet daraus Antimonsäure ab. Sie absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in eine tief braunrothe, pulverige Masse.

Zur Analyse wurde in einem gewogenen Apparat Antimonchlorid mit Blausäure gesättigt und der Ueberschufs der letzteren durch trockne atmosphärische Luft weggeführt. Es wurden 4,199 Grm. Verbindung erhalten, die in weinsäurehaltigem Wasser aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde. Diefs

gab 2,231 Antimonsulfid, entsprechend 3,264 Antimonchlorid. Hiernach ist die Verbindung = Sb Cl⁵ + 3 H Cy, bestehend aus :

	gefunden	berechnet
Antimonchlorid	77,74	79,07
Cyanwasserstoff	22,26	20,93.

3. *Antimonchlorid und Cyanchlorid.*

Leitet man zu Antimonchlorid gasförmiges Cyanchlorid, so erwärmt es sich gelinde, trübt sich und erfüllt sich allmälig mit feinen Krystallen. Nach der Sättigung bildet die Verbindung eine fein krystallinische weifse Masse. Sie läfst sich nur partiell unzersetzt sublimiren, der gröfste Theil läfst dabei das Cyanchlorid fahren. Von Wasser wird sie sogleich zersetzt. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter Erwärmung zu einem gelben, pulverigen Körper.

2,785 Grm. Antimonchlorid nahmen 0,466 Cyanchlorid auf, wonach die Verbindung 14,06 pC. Cyanchlorid enthalten würde. Eine Verbindung aus gleichen Aequivalenten der Chloride müfste bestehen aus :

Antimonchlorid	83,28
Cyanchlorid	16,72.

Ohne Zweifel war sie nicht vollständig mit Cyanchlorid gesättigt.

4. *Eisenchlorid und Cyanwasserstoff.*

Sublimirtes Eisenchlorid mit wasserfreier Blausäure übergossen, vereinigt sich damit unter Zischen und löst sich in der überschüssigen Säure mit rothbrauner Farbe auf. Die Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer bräunlichrothen, krystallinischen Masse, von der durch Erwärmen bis ungefähr 30° oder unter der Luftpumpe die überschüssige Säure abgedunstet werden kann.

Die Verbindung bildet feine, glänzende, rothbraune Krystallschuppen. An der Luft zerfliefst sie rasch unter Abdunstung

von Blausäure, welche Zersetzung in Wasser augenblicklich geschieht. Bei 100° schmilzt die Verbindung, aber ebenfalls unter Verlust der Blausäure. Mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter Erwärmung zu einem grünschwarzen Pulver, welches sich in Wasser unter Abscheidung von Berlinerblau auflöst, also Eisenchlorür enthalten mufs. Beim Erhitzen giebt es eisenhaltigen Salmiak, Blausäure und einen Rückstand von Eisenchlorür.

Zur Analyse wurden 1,168 Grm. der Verbindung in Wasser aufgelöst, die Blausäure abgedunstet und das Eisen durch Ammoniak gefällt. Es wurden 0,427 geglühtes Eisenoxyd erhalten, entsprechend 0,867 Eisenchlorid. Hiernach ist die Verbindung = Fe Cl³ + 2 Cy H, bestehend aus :

	gefunden	berechnet
Eisenchlorid	74,23	75,04
Cyanwasserstoff	25,77	24,96.

5. *Eisenchlorid und Cyanchlorid.*

Sublimirtes Eisenchlorid nimmt das Cyanchloridgas unter Erwärmung auf und schmilzt dabei zu einer schwarzen Masse. Es gelang mir nicht, diese Verbindung gesättigt zu erhalten. Beim Erwärmen schmilzt sie unter Aufblähen und unter Verlust von Chlorcyangas. Bemerkenswerth ist es, dafs hierbei auch festes Chlorcyan in Krystallen sublimirt erhalten wird.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid;

von Dr. *J. H. Gladstone.*

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid fand ich, dafs bei dem Erhitzen einer Mischung beider Substanzen eine Verbindung stattfindet. Es entsteht eine

Masse farbloser Krystalle, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme sich in eine gelbe Flüssigkeit verwandeln, später überdestilliren und durch wiederholte Destillation rein erhalten werden. Die durch Destillation gewonnene Flüssigkeit enthielt neben Phosphor, Chlor und Schwefel und unterschied sich von den bekannten Phosphorschwefelchloriden sowohl durch ihre physikalischen, als auch ihre chemischen Eigenschaften. Ein Versuch, die Substanz durch Oxydation mit Salpetersäure zu analysiren, schlug fehl, da die bei der Einwirkung frei werdende Wärme einen Theil der Flüssigkeit verflüchtigte; doch schien das Resultat darauf hinzuweisen, dafs Schwefel und Phosphor in dem Aequivalentverhältnifs von 4 : 1 vorhanden waren, und diefs führte mich zur besten Darstellungsmethode dieses Körpers.

3 Thle. Phosphorchlorid werden in einer kleinen Retorte mit 1 Thl. Schwefel vermischt (diefs ist etwas mehr Schwefel, als obigem Verhältnifs entspricht) und durch Erhitzen bis zum eintretenden Schmelzen wird die Verbindung bewerkstelligt. In der Retorte befindet sich dann eine gelbe Flüssigkeit und eine Masse von durchsichtigen farblosen Krystallen, welche im Aussehen von denen des Phosphorchlorids verschieden sind. Man mufs eine gelinde Wärme so lange unterhalten, bis die Umwandlung durch die ganze Masse hindurch stattgefunden hat, wobei der krystallinische Körper allmählig verschwindet und die Menge der Flüssigkeit zunimmt. Beim Abkühlen entstehen die Krystalle wieder; wenn aber die Flüssigkeit rasch zum Sieden erhitzt wird, so erhält man ein Destillat, aus welchem nur wenige Krystalle sich abscheiden. Es hat demnach eine Umbildung stattgefunden; die ganze Flüssigkeit läfst sich überdestilliren, wobei das Thermometer anfangs 110° anzeigt und allmählig steigt; in der Retorte bleibt kein Rückstand, mit Ausnahme vielleicht einer geringen Menge einer eigenthümlichen,

dunkel gefärbten und zähen Substanz, welche sogleich näher beschrieben werden soll.

Wendet man weniger Schwefel an, so erhält man dasselbe Resultat, und es bleibt in diesem Falle unverändertes Phosphorchlorid in der Retorte zurück. Wird dagegen eine gröfsere Menge von Schwefel mit dem Phosphorchlorid vermischt, so entstehen gleichfalls beide Substanzen, aber die gelbe Flüssigkeit nimmt während der Destillation eine dunkle Farbe an und in der Retorte bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, ein Gemenge von Schwefel mit einer anderen Substanz, welche durch die Hitze einer Spirituslampe sich abdestilliren läfst. Letztere Substanz besitzt eine zähe Consistenz; sie wird von Wasser nicht angegriffen, aber Alkalien scheinen etwas Chlor aus ihr abzuscheiden. Ich halte dieselbe für ein secundäres Zersetzungsproduct, welches aus der neuen Flüssigkeit selbst durch die Einwirkung des Schwefels bei hoher Temperatur entsteht.

Unter keinen Umständen habe ich die geringste Spur von Doppelt-Chlorschwefel, freiem Chlor oder irgend ein anderes Product in der eben beschriebenen Reaction auftreten sehen. Die krystallinische und die flüssige Verbindung treten in verschiedenen Mengenverhältnissen auf, und zuweilen erhält man kaum eine Spur von Krystallen. Es scheint hiernach, dafs die flüssige Verbindung wenigstens, in Folge einer directen Verbindung von Schwefel mit Phosphorchlorid entsteht.

Flüssige Verbindung.

Es gelang mir nicht, die flüssige Verbindung von der krystallinischen mittelst Destillation zu trennen; zugleich mit ersterer verdampft eine gewisse Menge der letzteren. Eine annähernde Trennung läfst sich indessen einfach auf die Weise bewerkstelligen, dafs man die Flüssigkeit von den Krystallen abgiefst und sie bei gelinder Wärme destillirt, wobei das zuerst Uebergehende nochmals rectificirt werden mufs, bis das Destillat constant bei einer 125° nicht übersteigenden Temperatur siedet.

Man erhält hierdurch eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ziemlich grofser lichtbrechenden Kraft, welche schwerer als Wasser und von blafsgelber Farbe ist. Sie besitzt einen etwas sauren, aber nicht sehr starken Geruch; sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zeigt grofse Neigung beim Erhitzen Dampfform anzunehmen. Aus dieser Ursache, sowie aus mehreren anderen, war ich nicht im Stande, den Siedepunct auf einen oder zwei Grade genau zu bestimmen; er liegt aber etwa bei 118°. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz bei einer Temperatur von — 17° zeigte sie noch keine Neigung zu erstarren. In der Wärme kann sie reichliche Mengen von Schwefel auflösen, welche sie wieder in Krystallen abscheidet, die gewöhnlich in der Form von rhombischen Pyramiden, zuweilen auch in Nadeln erscheinen. Die Flüssigkeit löst auch Phosphor auf, und zwar in der Wärme eine fast unbegränzte Menge, welche sich beim Erkalten gleichfalls wieder in krystallinischer Form absetzt. Dasselbe gilt von dem Phosphorchlorid. Auch Jod wird von der Flüssigkeit gelöst, welche hierdurch eine tief rothe Farbe annimmt, wie diefs mit den meisten der flüssigen Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen der Fall ist. Sie läfst sich mit Schwefelkohlenstoff mischen. Starke Schwefelsäure hat keine Einwirkung auf dieselbe, wenigstens in der Kälte und anstatt in Aether, Alkohol oder Terpentinöl sich zu lösen, greift sie diese Flüssigkeiten heftig an.

Die Flüssigkeit wird von Wasserstoffgas weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei der Siedhitze angegriffen, wenn aber ein Strom von Schwefelwasserstoff über sie geleitet wird, so scheidet sich Schwefel ab, Gasblasen steigen in der Flüssigkeit auf und es entsteht eine andere Verbindung. Durch Metalle wird die Flüssigkeit zersetzt, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen beim Erwärmen. Durch Salpetersäure wird sie heftig oxydirt. In Berührung mit Wasser beginnt sogleich eine Zersetzung, wobei der characte-

ristische Geruch nach Phosphor-Schwefelchlorid auftritt, und nach einigen Stunden bleibt etwas Schwefel, vermengt mit Schwefelphosphor, zurück, während die Lösung Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und vielleicht phosphorige Säure enthält, vermengt mit einer anderen Säure, welche sowohl Schwefel als Phosphor enthält und mit Silberlösung einen braunen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak wenig löslichen Niederschlag giebt. Ich glaube, dafs diefs die Schwefelphosphorsäure von Wurtz *) ist, obgleich dieser Chemiker mittheilt, dafs das Silbersalz dieser Säure zu unbeständig sey, als dafs es sich darstellen lasse. Dieselbe Zersetzung tritt ein, und zwar weit rascher, wenn Lösungen von Alkalien angewendet werden; in diesem Falle nimmt übrigens die Flüssigkeit, bevor die Zersetzung vollständig ist, eine dunkelrothe Farbe an und der sich abscheidende Schwefel ist anfangs mit orangenfarbenen Flocken vermengt. Es ist merkwürdig, dafs bei dieser Reaction unter den zahlreichen Zersetzungsproducten Schwefelwasserstoff gänzlich fehlt, aufser wenn die Flüssigkeit gekocht wird, in welchem Falle dieser wahrscheinlich durch Zersetzung der Schwefelphosphorsäure entsteht.

Diese Zersetzung durch Wasser schien mir geeignet für die Analyse der Verbindung, im Falle wenigstens die unter so verschiedenen Verbindungsverhältnissen hierbei auftretenden Elemente, Chlor, Schwefel und Phosphor sich vollständig trennen liefsen. Ich fand folgendes Verfahren hierzu dienlich: Eine gewogene Menge der Flüssigkeit wird durch verdünntes Ammoniak in einer verschlossenen Flasche zersetzt und nach beendigter Einwirkung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Flüssigkeit wurde rasch einige Minuten lang gekocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig klar war. Der schwarze Niederschlag wurde gesammelt, mit Ammoniak

*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 245.

ausgewaschen und hierauf mit starker Salpetersäure oxydirt. Wenn hierbei reiner Schwefel sich ausschied, so wurde er für sich gesammelt. Die salpetersaure Lösung wurde nun mit der früheren ammoniakalischen Lösung vermischt und die Flüssigkeit, im Falle es nöthig war, durch Zusatz von Salpetersäure angesäuert; das niederfallende Chlorsilber wurde endlich gesammelt und Schwefelsäure und Phosphorsäure in der Form von Barytsalz bestimmt. Es wurde hierbei als nothwendig gefunden, das Sieden der ammoniakalischen Lösung einige Minuten dauern zu lassen, weil sonst nicht die ganze Chlormenge als Silbersalz erhalten wurde.

I. 0,3765 Grm. der Flüssigkeit gaben 0,988 Grm. Chlorsilber, 0,059 Grm. Schwefel, 0,222 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1047 Grm. Phosphorsäure.

II. 0,1882 Grm. Substanz einer zweiten Bereitung gaben 0,253 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0494 Grm. Phosphorsäure und 0,010 Grm. Schwefel.

III. 0,788 Grm. einer dritten Bereitung von etwas höherem Siedepunct gaben 2,041 Grm. Chlorsilber, 1,001 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,068 Grm. Phosphorsäure und 0,130 Grm. Schwefel, der noch Phosphor enthielt.

IV. 0,254 Grm. der Flüssigkeit wurden in anderer Weise analysirt. Sie wurde nämlich in ein Fläschchen, welches reducirtes Kupfer enthielt, gebracht, dieses verkorkt, bis der Geruch der Flüssigkeit ganz verschwunden war. Die Masse wurde nun mit heifsem Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt. Das Chlor war zum grofsen Theil in der mit Salpetersäure behandelten Masse enthalten, wie ich vermuthe, in der Form von Kupferchlorür; es fand defshalb nothwendig ein Verlust statt. Doch erhielt ich 0,6265 Grm. Chlorsilber, entsprechend 60,84 pC. Chlor. Ich erhielt ferner 0,451 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,4175 Grm. wurden auf ähnliche Art analysirt, nur nahm

ich Eisen statt Kupfer; es war nothwendig, bei der Zersetzung Wärme anzuwenden. Ich erhielt 0,521 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,031 Grm. Schwefel.

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet :

	Aeq.	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Phosphor	1	11,70	12,3	11,7	37,8 (Phosphor und Schwefel)	"	"
Schwefel	4	23,40	23,8	23,8		24,5	24,6
Chlor	5	64,90	64,7	"	63,9	"	"

Diese Resultate stimmen hinlänglich mit der Formel : PS_4Cl_5 überein. Für die rationelle Formel der flüssigen Verbindung lassen sich verschiedene Ansichten annehmen. Man kann dieselbe als eine Doppelverbindung der Chloride von Schwefel und Phosphor betrachten — PCl_3, 2 (S_2Cl). Die Einwirkung, welche Wasser auf die Substanz äufsert, nähert sie indessen den Verbindungen des Phosphors mit 5 Atomen eines Salzbildners, von welchen 2 Atome leicht durch Schwefel oder Sauerstoff vertretbar sind. Wir können die Verbindung daher als PCl_3S_2 + 2 (S Cl) betrachten, oder endlich als eine directe Verbindung von Phosphorchlorid mit 4 Atomen Schwefel. Ich ziehe letztere Ansicht vor und nenne daher die neue Verbindung Phosphor-Schwefelchlorid. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Entdeckung Kremer's *), dafs schweflige Säure sich direct mit Phosphorchlorid vereinigt und zwei Verbindungen erzeugt, deren jede durch die Einwirkung des Wassers in schweflige Säure, Phosphorsäure und Salzsäure zerlegt wird. Die Formeln dieser Verbindungen sind : PCl_5, 2 SO_2 und PCl_5, 3 SO_2. Rose's schwefelsaures Phosphorchlorid ist eine noch zu wenig bekannte Verbindung, als dafs man irgend welche Schlüsse aus ihr ziehen dürfte.

Um mich zu versichern, ob noch etwa eine andere Verbindung aus der untersuchten Flüssigkeit erhalten werden könnte,

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 297.

habe ich einen Theil derselben längere Zeit einer 100° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt und die hierbei übergehende klare gelbe Flüssigkeit, welche scheinbar mit der früher untersuchten identisch war, analysirt.

0,385 Grm. gaben 1,020 Grm. Chlorsilber, entsprechend 65,35 pC. Chlor, ein Resultat, welches hinlänglich die Identität dieser Flüssigkeit mit dem oben beschriebenen Phosphor-Schwefelchlorid beweist.

Durch die Güte der Hrn. Watts und Russell bin ich im Stande, eine Bestimmung der Dampfdichte des Phosphor-Schwefelchlorids hinzuzufügen.

Gewicht des Glasballons mit Luft bei 14°,5 C. und 29,64 Zoll Barometer	944,10 Grs.
Gewicht des Glasballons mit Dampf bei 203° C. und 29,87 Zoll Barometer	951,60 „
Inhalt des Glasballons	29,15 C. Zoll.
Rückbleibende Luft bei 13° u. 29,77 Zoll Bar.	9,82 „ „

Die Dampfdichte berechnet sich hieraus zu 5,5. Wenn wir nun annehmen, dafs 6 Vol. Phosphorchlorid-Dampf und 4 Vol. Schwefeldampf sich ohne Condensation vereinigten, so erhalten wir die Dampfdichte 5,552.

Krystallinische Verbindung.

Ich habe zu Anfang mitgetheilt, dafs das bei Darstellung von Schwefelphosphorchlorid zuerst übergehende Destillat beim Erkalten Krystalle absetzt. Dieselben erscheinen häufig erst nach Verlauf einiger Stunden oder selbst Tage. In solchen Fällen sind sie gewöhnlich vollkommen durchsichtig und gut ausgebildet und besitzen die Form von zwei achtseitigen Pyramiden. Diese Krystalle enthalten unzweifelhaft zuweilen Phosphorchlorid; gegen Wasser verhalten sie sich ähnlich, wie die vorhergehende Verbindung.

I. 0,2945 Grm. wohlausgebildete Krystalle wurden abgetrocknet und eine Zeit lang einem trocknen Luftstrom ausgesetzt.

Bei der Analyse gaben sie hierauf 0,964 Grm. Chlorsilber und 0,110 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,1945 Grm. einer anderen Krystallisation, ebenfalls wohlausgebildete gleichförmige Krystalle, gaben 0,6415 Grm. Chlorsilber und 0,058 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Phosphor (Unterschied)	14,1	14,6
Chlor	80,7	81,3
Schwefel	5,2	4,1.

Das Verhältnifs zwischen Chlor und Phosphor ist offenbar wie 1 : 5 Aeq. (80,7 : 14,6 Procenten).

Ich kann kaum annehmen, dafs diese Krystalle etwas anderes sind als Phosphorchlorid, verunreinigt mit einer geringen Menge des Schwefelphosphorchlorids ($P\,Cl_5\,S_4$), das sich nicht leicht entfernen liefs. In anderen Analysen, in welchen weniger gut ausgebildete Krystalle untersucht wurden, habe ich indessen einen gröfseren Schwefelgehalt gefunden, in einem Falle 16,6 pC. Ich mufs daher entweder glauben, dafs eine krystallinische Verbindung von Schwefel mit Phosphorchlorid existirt, oder dafs das Schwefel-Phosphorchlorid eine grofse Neigung besitzt, dem Phosphorchlorid anzuhängen.

Ueber die wasserfreie Salpetersäure;

von *Sainte-Claire Deville* *).

Die Geschichte der Salpetersäure und die Beschreibung ihrer Eigenschaften finden sich in allen Lehrbüchern der Chemie verzeichnet. Es wäre daher überflüssig, an diesem Orte darüber

*) Annal. Chim. Phys. [3] XXVIII, 241.

zu sprechen. Man weifs, dafs die meisten Versuche den wirksamen Bestandtheil des Scheidewassers zu isoliren, mit dieser Flüssigkeit selbst angestellt wurden, indem man dieselbe immer mehr, unter Anwendung der durch andere Processe bekannten Methoden, zu concentriren versuchte. Die schönen Untersuchungen von Pelouze haben uns Mittel an die Hand gegeben, durch welche wir jetzt mit Leichtigkeit das Salpetersäurehydrat so rein wie möglich darzustellen im Stande sind : denn Jedermann konnte bemerken, dafs das reinste Salpetersäurehydrat eine freiwillige Zersetzung erleidet, bis der unzersetzte Antheil weit mehr Wasser enthält, als die ursprüngliche Säure. Man hat daher bis jetzt daran verzweifelt, diese Säure vollständig von ihrem letzten Aequivalent Wasser zu befreien, dadurch, dafs man sie mit den am stärksten wasseranziehenden Substanzen in Berührung brächte, oder was dasselbe ist, man glaubte, dafs die Salpetersäure eine stärkere Verwandtschaft zu Wasser habe, als z. B. die Phosphorsäure. Diese Annahme scheint mir indessen noch nicht erwiesen zu seyn. Ich hätte sehr gewünscht, diese Verhältnisse näher ermitteln zu können, aber die reine Phosphorsäure ist schwieriger zu erhalten, als man gewöhnlich glaubt. Die durch Verbrennen von Phosphor in trockner Luft, z. B. mittelst des Apparates von Delalande erhaltene Säure ist stets durch Phosphor oder durch phosphorige Säure verunreinigt. Ich habe gefunden, dafs die schönsten käuflichen Präparate und auch die, welche ich mir selbst mit der gröfsten Sorgfalt dargestellt habe, nicht frei davon sind. Man bedarf daher einer besseren Methode. Ich beabsichtige zu diesem Zweck ein geeignetes phosphorsaures Metalloxyd durch Hitze zu zersetzen, nöthigenfalls in einem Strom von Chlorgas. Die Beobachtungen über das Verhalten der Salpetersäure beim Erhitzen lassen mich hoffen, dafs man sie durch Einwirkung der möglichst concentrirten Salpetersäure auf reine Phosphorsäure erhalten werde.

Wäre die Existenz der wasserfreien Salpetersäure nicht fast von allen Chemikern für sehr unwahrscheinlich gehalten worden, so würde man sie gewifs durch irgend eine bekannte Reaction aus einem der wasserfreien Salze dieser Säure mit einem Metalloxyd darzustellen versucht haben. Andere Untersuchungen, welche dem Gegenstand dieser Abhandlung fremd sind, haben mich zu der Vermuthung geführt, dafs man hierdurch zu interessanten Resultaten gelangen werde: natürlich wählte ich eines der am leichtesten in wasserfreiem Zustande zu erhaltenden salpetersauren Salze, welche hierbei auch keine theilweise Zersetzung erfahren. Das salpetersaure Silberoxyd enthält kein Krystallisationswasser; einen kleinen Säureüberschufs, der nur schwierig zu vermeiden ist, verliert es leicht bei 128°. Bei 130° erleidet das salpetersaure Silberoxyd keine Veränderung, wenn es rein ist; ist es aber mit salpetersaurem Kupferoxyd vermengt, so fängt die Zersetzung beider Salze schon weit unter dieser Temperatur an und man erhält ein unlösliches Pulver, welches alles Kupfer und eine ansehnliche Menge von Silber in der Form von Oxyden enthält. Es scheint diefs wenigstens der Fall zu seyn, denn das Ganze löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwickelung. Diese Thatsache steht mit den bekannten Eigenschaften des Silberoxyds in Widerspruch.

Bei gewöhnlicher Temperatur (8—18°) scheint das Chlor ohne merkliche Einwirkung auf salpetersaures Silberoxyd zu seyn. Eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche, worin salpetersaures Silberoxyd enthalten war, hatte sich nach Verlauf von 8 Tagen nicht merklich gefärbt und das Metallsalz schien keine Aenderung erlitten zu haben. Wenn man aber die Temperatur einige Augenblicke auf 95° erhöht, so entwickelt sich ein intensiv rother Dampf, welcher, auch wenn man zu erwärmen aufhört, fortfährt sich zu entbinden. Ich habe mich versichert, dafs eins der Producte dieser Reaction wasserfreie Salpetersäure ist, sowie dafs diese Verbindung bei 95° vollständig

zersetzt wird, dafs aber die Bildung derselben auch bei einer niedrigeren Temperatur (50 oder 60°) stattfindet, wenn die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds durch Chlor in Folge einer einmaligen Anwendung von Wärme eingeleitet wurde.

Es blieb nur noch übrig, einen Apparat zu ersinnen, mittelst dessen man die Salpetersäure mit einiger Leichtigkeit und in hinreichender Menge darstellen könnte, um sie zu untersuchen. Diese Operation, in der Art, wie ich sie ausführe, ist eine der delicatesten, welche die Chemie kennt. Man begreift diefs leicht, da: 1) der zu gewinnende Körper schon bei einer Temperatur, welche kaum den zur Entstehung desselben nöthigen Wärmegrad übersteigt, nicht mehr existirt, da 2) seine Bildung nur äufserst langsam stattfindet und er selbst eine sehr grofse Spannkraft besitzt, so dafs bei Anwendung eines Ueberschusses an Chlor dieses Gas fast sämmtliche Säure in Dampfform fortführt; 3) in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit die Salpetersäure stets von einer sauren Flüssigkeit begleitet ist, welche viel davon löst, und wovon sie daher, sobald diese sich condensirt hat, getrennt werden mufs; 4) endlich greift die Salpetersäure Kautschuk mit solcher Heftigkeit an, dafs ein solcher Verband, wenn man ihn anwenden wollte, nicht eine Stunde hindurch Bestand haben würde. Alle Theile des Apparates müssen daher von Glas verfertigt und durch Anschmelzen vor der Lampe vereinigt seyn. Um alle diese Schwierigkeiten zu überwinden, bin ich bei folgender Vorkehrung stehen geblieben, mittelst deren ich constante Resultate erhalten habe.

Das Chlor ist in einem grofsen Glasballon mit engem Hals enthalten, welcher 24 Liter fafst; es wird durch Schwefelsäure daraus verdrängt und streicht durch einige Röhren, die mit schwefelsäuregetränktem Asbest gefüllt sind. Das Chlorgas gelangt nun in eine Uförmige Röhre, welche das salpetersaure Silberoxyd enthält; diese taucht in ein mit Wasser und einer, wenige Millimeter hohen Oelschichte gefüllltes Gefäfs, welches

mittelst einer Spirituslampe, mit constantem Niveau erhitzt wird. Eine zweite Uförmige Röhre folgt der ersten; sie taucht in eine Kältemischung und dient als Condensator; an ihrem tiefsten Punct ist sie mit einem kugelförmigen Reservoir versehen, in welchem sich die flüssigen Producte der Operation ansammeln. Eine dritte, zweimal gebogene Röhre führt das nicht condensirte Gas in einen Liebig'schen Kugelapparat, welcher mit Schwefelsäure gefüllt ist, und aus diesem tritt das Gas in eine kleine Wanne, deren Wasser schwach alkalisch gemacht ist, um das Chlor zurückzuhalten. Ich bemerke ausdrücklich, dafs die Röhre mit salpetersaurem Silberoxyd und die Verdichtungsröhre durch Anschmelzen verbunden seyn müssen *).

Wenn alle Theile gut vereinigt sind, läfst man das Chlorgas langsam durchgehen und erwärmt das Wasserbad rasch auf 95°. Der Apparat füllt sich mit einem tief rothen Dampf an und man läfst nun die Temperatur auf 55 oder 60° sinken, wobei sie constant erhalten wird. Man bedient sich einer Kältemischung von Eis und Salz, welche die Temperatur des Verdichtungsapparates auf — 21° bringt, obwohl der Absatz von Säure schon bei höherer Temperatur stattfindet. Wenn nämlich eine reichliche Entwickelung von Säure stattfindet, sieht man dieselbe an allen Theilen des Verdichtungsapparates, welche nicht in die Kältemischung tauchen, krystallisiren. Wenn man aber gut abkühlt, vermeidet man einen Verlust, verursacht durch die den Apparat durchstreichenden Gase.

Man regulirt das Ausfliefsen der Schwefelsäure, welche das Chlor verdrängt, in der Weise, dafs der Verbrauch 2,5 Liter in 24 Stunden beträgt, und die Höhe des Dochtes in der Spirituslampe so, dafs die Temperatur zwischen 50 und 60° ununterbrochen sich erhält, und läfst den Apparat im Gange, wobei man

---

*) Der Verfasser giebt in der Originalabhandlung nähere Details über die Construction der einzelnen Apparate.

sich nur darum zu kümmern braucht, die Kältemischung zu erneuern. Man mufs einhalten, sobald der Condensator durch Salpetersäure verstopft ist, was durch Kreuzung der Krystalle weit früher geschieht, bevor er gefüllt ist. Man kann alsdann, indem man einige Theile der Wand erwärmt, einen Canal bilden, durch welchen das Gas ausströmen kann.

Wenn die Operation gut im Gange ist, so wird alles Chlor absorbirt und man kann ein der Hälfte des verbrauchten Chlors merklich gleiches Volum an Sauerstoff aufsammeln. Die Salpetersäure scheidet sich in durchsichtigen und vollkommen regelmäfsigen Krystallen ab, welche mehr als 1 Centimeter nach jeder Richtung ausgedehnt sind. Hinsichtlich ihres Glanzes und ihrer Durchsichtigkeit lassen sie sich mit den schönsten Bergkrystallen vergleichen. Unter diesen Umständen ist die Menge von flüssiger Säure, welche sich in der kleinen Kugel des Condensators ansammelt, fast gleich Null. Ich habe beobachtet, dafs die Bildung der flüssigen Säure und die Menge des entwickelten Sauerstoffs mit einander wechseln. Die Schwefelsäure, welche die Wand der Röhre benetzt, erzeugt durch ihre Verbindung mit dem Dampf der Untersalpetersäure farrenkrautähnliche Krystallbildungen.

Nach beendigter Operation macht man den Verband der Röhren los und giefst die Flüssigkeit von den Krystallen ab. Man bringt hierauf einen trockne Kohlensäure liefernden Apparat an die Verbindung. Alle gefärbten Dämpfe werden aus dem Apparat ausgetrieben und das hindurchstreichende Gas wird allmählig farblos. Man befestigt nun an das Ende des Condensationsapparates ein gewogenes, an beiden Enden ausgezogenes Glasröhrchen. Der Zwischenraum beider Röhren wird mit gedrücktem Asbest angefüllt und das Ganze mit einer Kautschukröhre überzogen. Die Glasröhre wird in einer Kältemischung auf — 21° abgekühlt und durch den Apparat in seiner früheren Lage ein neuer Strom von Kohlensäure geleitet, welcher die

Salpetersäure sehr rasch aus dem Verdichtungsgefäfs in die erkaltete Vorlage überführt, woselbst sie sich in sehr schönen und glänzenden Krystallen absetzt. Wenn man es für geeignet hält, schliefst man die offenen Enden des Glasröhrchens mittelst des Löthrohrs. Wird diese letzte Operation mit Geschick und Schnelligkeit ausgeführt, so färben die hierbei sich bildenden rothen Dämpfe kaum die Luft in der Glasröhre. Aufserdem giebt die Gewichtszunahme, da kein Theil des Apparates sich trennte, die Menge der eingebrachten Substanz an.

Die Salpetersäure setzt sich, wie ich angeführt habe, in grofsen schönen Krystallen ab, deren Form ein gerades Prisma mit rhombischer Basis oder daraus abgeleitet ist. Die gröfsten Proben stellten 4seitige Prismen dar, mit Winkeln von nahezu 60 und 120°. Die anderen, kleineren sind durch Abstumpfung aus den vorhergehenden entstandene sechsseitige Prismen. Diese Substanz läfst sich nicht genauer bestimmen, da man dieselbe nicht aus der Röhre herausnehmen kann, ohne sie augenblicklich zu zerstören. Aus demselben Grunde lassen sich auch die anderen physikalischen Eigenschaften nur sehr mangelhaft angeben. Taucht man eine, an einem Ende offene Glasröhre mit Salpetersäure in Wasser, welches einer allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt wird, so sieht man die Krystalle zwischen 29 und 30° schmelzen und die Flüssigkeit fängt zwischen 45 und 50° zu sieden an. Gleichzeitig färbt sich die Luft, wodurch sich eine theilweise Zersetzung zu erkennen giebt; denn diese Färbung bleibt bestehen, auch wenn man die Glasröhre in eine Kältemischung taucht, wodurch die Salpetersäure von Neuem in schönen Krystallen erstarrt.

Die mit Salpetersäure gefüllten Glasröhren haben sich in einem nicht sehr hellen Zimmer, dessen Temperatur 8° nicht überstieg, ohne Veränderung über einen Monat lang erhalten; die Krystalle schmolzen hierauf, ohne bekannte Ursache, und zerbrachen mit Explosion ihren Behälter. Eine während einiger

Stunden der Aprilsonne bei einer Temperatur von 25° ausgesetzte Röhre wurde nicht zerstört; nur ein Theil der Säure schmolz; etwas später explodirte auch diese. Sehr reine Proben, welche Hr. Dumas in der Academie des Sciences zu zeigen die Güte hatte, haben durch eine Reise von 100 Lieues nicht gelitten, explodirten aber nach mehrtägiger Aufbewahrung in einem warmen Zimmer. Die Salpetersäure ist daher eine Substanz, welche man vorsichtig behandeln mufs. Nach dem, was ich beobachtet habe, scheint es fast, dafs sie sich von selbst mit der Zeit zersetzt, in welche Verhältnisse man sie auch bringen mag.

Wasser vereinigt sich mit Salpetersäure unter Wärmeentbindung, ohne Gasentwickelung; es findet eine einfache Auflösung statt.

Trocknes Ammoniak zersetzt die Salpetersäure sehr rasch; es entstehen Dämpfe von Untersalpetersäure und ein weifses Salz, welches ganz oder fast ganz aus salpetersaurem Ammoniak besteht.

Wenn indessen Säure und Alkali äufserst langsam zusammen kommen, so findet keine Entwickelung von rothen Dämpfen statt; vielleicht verbindet sich das Ammoniak in diesem Falle einfach mit der wasserfreien Salpetersäure.

Die Analyse der Salpetersäure ist nicht ohne Schwierigkeiten; sie wird mittelst metallischen Kupfers, nach einem von dem gewöhnlichen wenig abweichenden Verfahren ausgeführt.

Die Verbrennungsröhre ist an beiden Enden offen und bis zu zwei Drittel mit Kupferdrehspähnen angefüllt. Das Kupfer wird fest zusammengedrückt, so dafs das Ende der Schicht einen Widerstand leistet. Man bringt nun das Glasröhrchen vorsichtig ein und bedeckt es mit feinzertheiltem Kupfer; hierauf folgt ein Glasstab, dessen nach dem Röhrchen gerichtetes Ende breitgedrückt ist und welcher zuerst mit feinzertheiltem Kupfer, hierauf mit doppeltkohlensaurem Natron umgeben ist. Die Röhre

wird durch einen Stopfen geschlossen, durch welchen der Glasstab sich leicht hin und her bewegen läfst; das Ganze wird mit einem kegelförmigen Kautschukrohr umgeben, welches hermetisch schliefst, aber doch dem Glasstab die zum Zerbrechen des Glasröhrchens nöthige Bewegung erlaubt. Bei dem Auspumpen wird der Glasstab leicht in Folge der Elasticität des Kautschuks eingedrückt und würde, wenn man ihn nicht befestigte, das Glasröhrchen zerbrechen. Es versteht sich, dafs die Kupferdrehspähne zum Rothglühen und das feine Kupfer zur dunkeln Glühhitze gebracht wird, bevor man das Röhrchen zerbricht. Die Ausführung ist sehr schwer zu leiten; erleichtert wird sie durch Anwendung von etwas feuchtem doppeltkohlensaurem Natron. Es schlägt sich in diesem Falle um das Röhrchen etwas Wasser nieder und die Salpetersäure, welche sich später damit verbindet, nimmt hierdurch an Flüchtigkeit ab.

Die zur Analyse bestimmten Proben müssen mit der gröfsten Sorgfalt ausgewählt seyn; man mufs sie unter dem Mikroscop untersuchen und verwerfen, sobald sie die geringste Spur von Flüssigkeit oder selbst schlecht ausgebildete Krystalle enthalten. Ohne diese Vorsicht findet man stets zu wenig Stickstoff.

Ich erhielt folgende Resultate :

I. 0,547 Grm. Salpetersäure gaben 116 CC. feuchten Stickstoff bei 5°,2 C. und 757 MM. Barometer (corrigirt).

II. 0,8798 Grm. Salpetersäure gaben 187,5 CC. feuchten Stickstoff bei 7° und 744 MM. Barometer.

	Aeq.	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Stickstoff	1	25,9	25,9	25,4
Sauerstoff	5	74,1	74,1	74,6
		100,0	100,0	100,0.

III. In einen kleinen Trichter mit ausgezogener und geschlossener Spitze wurde ein kleiner Asbestpfropf und darüber Silberoxyd und Wasser gebracht. Die Spitze eines Glas-

röhrchens mit 0,3563 Grm. Salpetersäure wurde nun über dem Wasser abgebrochen, so dafs die Säure sich langsam löste und mit einer gewissen Menge Silberoxyd sich verband. Nach dem Abbrechen der ausgezogenen Spitze des Trichters filtrirte die Lösung durch den Asbest. Das Gläschen und der Trichter wurden sorgfältig ausgewaschen und die Flüssigkeit durch Salzsäure gefällt. Ich erhielt 0,935 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Salpetersäure	1	31,8	32
Silberoxyd	1	68,2	68
		100,0	100.

IV. Das auf dem Trichter gebliebene Silberoxyd war in verdünnter Salpetersäure vollständig löslich; der mit schwacher Säure ausgewaschene Asbest gab hierauf an Ammoniak Nichts ab; die analysirte Substanz enthielt also kein Chlor.

V. Ein 0,4782 Grm. Salpetersäure enthaltendes Glasröhrchen wurde unter schwach ammoniakalischem Wasser geöffnet. Die Flüssigkeit füllte das Röhrchen *vollständig* an. Die Lösung wurde mit *reinem* Barythydrat behandelt, hierauf ein Strom von Kohlensäure eingeleitet und abgedampft. Es bildeten sich octaëdrische Krystalle von salpetersaurem Baryt, die nach dem Trocknen bei 170° 1,136 Grm. wogen und 1,016 Grm. schwefelsauren Baryt gaben. Es ergiebt sich hieraus die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
NO_5	41,7	41,8
BaO	58,3	58,2
	100,0	100,0.

Alle diese Resultate führen uns dahin, dafs die Zusammensetzung und die Sättigungscapacität der analysirten Substanz mit den der wasserfreien Salpetersäure zukommenden Zahlen übereinkommen, oder dafs dieselbe ist :

N	14
O_5	40
	54.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Thatsachen werden, wie ich hoffe, nicht vereinzelt bleiben; die Untersuchung der Einwirkung des Chlors und der unterchlorigen Säure auf die Silber- und Quecksilbersalze organischer Säuren sowohl, als auch anorganischer Säuren, verspricht interessante Resultate. Ich habe einige Arbeiten in dieser Richtung unternommen und werde dieselben in Kurzem als Fortsetzung dieser ersten Abhandlung veröffentlichen.

Ueber die Zusammensetzung des Mesitilols;

von *A. Cahours.*

(Briefliche Mittheilung an Dr. A. W. Hofmann).

Ihre Untersuchungen über Mesitilol *) haben zu der Formel: C_{18} H_{12} für diese Verbindung geführt, für welche Kane zuerst C_6 H_4 annahm, eine Formel, welche, in Folge meiner Bestimmung der Dampfdichte, später in C_{12} H_8 umgeändert wurde.

Am Schlusse Ihrer Abhandlung bemerken Sie, dafs alle bis jetzt hinsichtlich des Mesitilols beobachteten Thatsachen mit der neuen Formel in vollkommener Uebereinstimmung stehen, mit Ausnahme meiner Dampfdichtebestimmung, und Sie lassen es unentschieden, ob das specifische Gewicht des Mesitiloldampfes ähnlichen Unregelmäfsigkeiten unterworfen sey, wie sie bei der Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure beobachtet wurden,

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 121.

oder ob das Molecül des Mesitilols 6 Vol. Dampf liefere — ein ungewöhnliches Verdichtungsverhältnifs, welches den Unterschied in den Eigenschaften dieses Körpers von denen des Cumols erklären würde, das, wie die anderen Kohlenwasserstoffe, 4 Vol. Dampf liefert.

Bei der Darstellung des Mesitilols zur Bestimmung seiner Dampfdichte, welche in einer verhältnifsmäfsig frühen Periode geschah, hatte ich so genau wie möglich die Angaben von Kane befolgt, nach welchen dieser Körper bei 135° siedet. Ich habe seitdem gefunden, was Sie auch beobachtet haben, dafs der Siedepunct des Mesitilols viel höher liegt und defshalb die Bestimmungen mit einem durch wiederholte Rectificationen und endliche Destillation über wasserfreier Phosphorsäure sorgfältig gereinigtem Producte wiederholt. Es siedete gleichmäfsig zwischen 162 und 164° und gab bei der Analyse genau die Zusammensetzung des Mesitilols.

In zwei Bestimmungen, welche bei Temperaturen von 74 und 88° über dem Siedepunct des Kohlenwasserstoffs angestellt wurden, erhielt ich folgende Zahlen :

	I.	II.
Temperatur der Luft	17°	20°
Temperatur des Dampfes . . .	236°	250°
Gewichtsüberschufs des Ballons .	0,396 Grm.	0,478 Grm.
Rauminhalt des Ballons	216 CC.	275 CC.
Barometer	0,760 M.	0,763 M.
Rückständige Luft	0	1
D =	4,345	4,282.

Die theoretische Dampfdichte des Mesitilols, wenn man annimmt, dafs dieser Körper 4 Vol. Dampf liefert, ist 4,146. Daher ist die Formel desselben: $C_{18} H_{12}$, wie sie aus Ihren Versuchen sich ableitet, welche durch die Untersuchungen Maule's *) über Nitromesidin noch bestätigt worden.

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 137.

Kleber und Stärkmehl im Waizen;
von Herrn Geheimen Hofrath *Rau* in Heidelberg.

Hermbstädt's Versuche über den Einflufs verschiedener Düngestoffe auf die Zusammensetzung des Getreides, zuerst bekannt gemacht in den Wägelin'schen Annalen der Landwirthschaft XIX, 41 und XXII, 1, haben fortwährend grofse Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die bedeutende Mühe, welche diese Versuche erforderten, hielt bisher von ihrer Wiederholung ab, und so lange diese fehlte, glaubte man sich vermuthlich nicht berechtigt, die Ergebnisse, wie sie Hermbstädt mittheilte, in Zweifel zu ziehen. Dieselben sind daher in viele Werke übergegangen und noch kürzlich von Knapp in seine Schrift: die Nahrungsmittel, 1848, aufgenommen worden. Indefs hat Schlofsberger ein Bedenken gegen die den Waizen betreffenden Zahlenangaben ausgesprochen, theils weil die Verschiedenheit zwischen den auf verschiedene Weise gedüngten Waizenkörnern auffallend grofs erscheint, theils weil der angegebene Klebergehalt der in den Düngestoffen enthaltenen Stickstoffmenge nicht verhältnifsmäfsig ist. Der Verf. dieser Zeilen hat schon 1829 in André's ökonomischen Neuigkeiten, S. 710, einen ähnlichen Zweifel veröffentlicht und eine Berichtigung versucht, die er noch jetzt für begründet halten mufs.

Hermbstädt nahm bei seinen vielen Beschäftigungen vermuthlich oft jüngere Gehülfen an, deren Thätigkeit er nicht gehörig überwachen konnte, und daher liefen in seinen Druckschriften manche Nachlässigkeiten mit unter. Wer in der letzten Ausgabe seiner Technologie die Beschreibung des Jacquardstuhles gelesen und mit der Abbildung verglichen hat, wird überzeugt seyn, dafs H. dieselbe weder selbst verfafst, noch auch nur durchgesehen haben kann. Geht man hiervon aus und unterwirft man die Zahlen, die H. zuerst über den Waizen, sodann

in dem zweiten Aufsatze über die anderen Halmfrüchte gegeben hat, einer genauen Prüfung, so kommt man leicht auf die Vermuthung, dafs, ganz abgesehen von der Art, wie die Versuche angestellt und beobachtet worden seyn mögen, in ihrer Aufzeichnung ein Versehen begangen worden ist, welches freilich Hermbstädt selbst nicht bemerkt haben kann, weil er in späteren Schriften jene Zahlen unverändert mitgetheilt hat.

Wir übergehen die übrigen Bestandtheile und halten uns blofs an die beiden wichtigsten. In 5000 Gewichtstheilen Waizen sollen gewesen seyn :

Kleber	Stärkmehl	Düngemittel
1755 = 35,1 pC.	1995 = 39,9 pC.	Menschenharn
1712 = 34,24 „	2065 = 41,3 „	Rindsblut
1697 = 33,94 „	2072 = 41,45 „	Menschenkoth
1645 = 32,9 „	2140 = 42,8 „	Schaafmist
1644 = 32,85 „	2121 = 42,42 „	Ziegenmist
684 = 13,68 „	3082 = 61,64 „	Pferdemist
610 = 12,2 „	3159 = 63,18 „	Taubenmist
598 = 11,96 „	3117 = 62,34 „	Kuhmist
480 = 9,6 „	3297 = 65,94 „	Pflanzenerde
460 = 9,2 „	3333 = 66,66 „	nichts
Durchschn. 22,57 pC.	52,26 pC.	

Die Abweichungen zwischen den ersten und letzten Zahlen sind so grofs, dafs man sie kaum für wahr halten kann. Sollte es in einem Körper, der doch gleiches Aussehen und überhaupt gleiche äufsere Erscheinungen zeigt, wie das Korn oder das Mehl, einen Unterschied im Gehalte des Hauptbestandtheils geben können wie 39,9 und 66,6, und eines anderen beträchtlichen Bestandtheils wie 9,2 und 35,1 ? Auch deuten alle anderen Erfahrungen darauf hin, dafs die Gränzen minder weit sind. In Schwittau's Düngerversuchen war der Klebergehalt des Waizens 25,2—14, das Stärkmehl 57—65 pC. Nach Boussin-

gault betragen Kleber und Eiweifs im Waizen 18,2—26,5 pC., nach Peligot ist bei 14 Waizensorten der Kleber zwischen 8 und 19, das Stärkmehl 55—66,7 pC., und Krocker hat das letztere im Waizenmehl zu 65,2—66 pC. bestimmt. Auch nach Hermbstädt's eigenen Versuchen ist bei anderen Getreidearten die Ungleichheit viel geringer, denn seine Angaben für die Anwendung der nämlichen Düngung wie oben zeigen nur folgende Gränzen :

	Kleber	Stärkmehl
Roggen	8,6 —12 pC.	50,2 —56,2 pC.
Gerste	2,8 —5,9 „	59,58—62,24 „
Haber	1,94—5 „	53,16—59,98 „

Müssen wir nun nach diesen Betrachtungen an den obigen Angaben irre werden, so zeigt der Blick auf dieselben den Weg zu ihrer Berichtigung. Es ist höchst unerwartet und sonderbar, dafs zwischen 1644 und 684 alle Mittelglieder fehlen, dafs es z. B. keinen Waizen von 800, 1000 oder 1200 Theilen Stärkmehl in 5000 Theilen Waizenkörnern geben soll, während doch zwischen dem Ziegen- und Pferdemist kein so grofser Unterschied besteht. Man hätte diesen Umstand gewifs längst bemerkt, wenn man die Tabelle Hermbstädt's nach dem abnehmenden Betrage des Klebers geordnet hätte. Es liegt daher die Vermuthung eines Schreibfehlers nahe. Wahrscheinlich ist bei dem Kleber durchgehends die Ziffer der Tausende, die Eins, zu streichen und dafür dem Stärkmehl zuzusetzen, so dafs also bei der Düngung mit Menschenharn 755 Kleber und 2995 Stärkmehl, d. h. 15,1 und 59,9 pC. herauskommen. Es wird demnach die Tabelle ungefähr wie die verdorbene Lesart eines alten Schriftstellers verbessert, und unwahrscheinlich ist eine solche Uebereilung beim Abschreiben der Zahlenergebnisse eben nicht. Nach dieser Abänderung stellen sich dieselben so :

Düngung mit	Kleber	Stärkmehl
Menschenharn	15,1 pC.	55,9 pC.
Rindsblut	14,2 „	61,3 „
Menschenkoth	13,9 „	61,4 „
Pferdemist	13,6 „	61,6 „
Schaafmist	12,9 „	62,8 „
Ziegenmist	12,8 „	62,4 „
Taubenmist	12,2 „	63,1 „
Kuhmist	11,9 „	62,3 „
Pflanzenerde	11,6 „	65,9 „
ohne Düngung	9,2 „	66,6 „
Durchschnitt	12,77	62,76.

Hier fällt zwar der geringe Klebergehalt des mit Taubenkoth gedüngten Waizens auf, da doch jener Stoff nach Boussingault in trockenem Zustande 9 pC. Stickstoff enthält, allein in den ursprünglichen Angaben Hermbstädt's ohne die Berichtigung ist das Zurückbleiben des Taubenmistes noch weit stärker, auch verdient bemerkt zu werden, dafs H. jedes Beet *im Herbste* mit 25 Pfd. ganz trockener Düngermasse versah und im März Sommerwaizen säete. Taubenkoth zersetzt sich bekanntlich sehr schnell und vermuthlich war derselbe zur Zeit der Aussaat schon bedeutend verändert und hatte seinen Stickstoff grofsentheils eingebüfst. Die vorstehenden abgeänderten Zahlen lassen die Hauptsache, nämlich den Zusammenhang des Klebergehaltes mit dem Stickstoffgehalte der Düngemittel, eben so bestimmt hervortreten, als die ursprünglichen und stimmen mit den anderen Erfahrungen gut überein.

Notiz über den Rückstand von der Auflösung des Roheisens.

Prof. Schafhäutl hat die Beobachtung gemacht, dafs der bei der Auflösung von grauem Roheisen in Salzsäure bleibende kohlige Rückstand, nach der völligen Ausziehung mit der Säure und nach dem Auswaschen mit Wasser, beim Uebergiefsen mit Ammoniak lebhaft Wasserstoffgas entwickelt *). Hr. J. Hull hat dieses sonderbare Verhalten vollkommen bestätigt gefunden. Nach seinen Versuchen aber hat es einen rein mechanischen Grund. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas ist nämlich in der porösen Kohle mechanisch eingeschlossen enthalten und wird nicht blofs durch Ammoniak, sondern auch beim Erhitzen des Rückstandes mit reinem Wasser daraus entwickelt. Dafs es durch Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird, rührt wahrscheinlich daher, dafs das Ammoniak durch Auflösung des in der Kohle enthaltenen ölförmigen Kohlenwasserstoffs die kohlige Masse sogleich vollständig benetzt und durchdringt. *W.*

Notiz über die Zusammensetzung des Styracins; von *A. Strecker*.

Ich habe vor Kurzem **), gestützt auf Versuche des Hrn. Toel, die Ansicht aufgestellt, dafs das *Styracin* eine Verbindung von *Zimmtsäure* mit dem *Alkohol der Zimmtsäure* (Styron) sey. Alle von Hrn. Toel angeführten Thatsachen und die

*) Gmelin's Handbuch III, 205.

**) Diese Annal. Bd. LXX, S. 11.

Analysen der verschiedenen Producte stimmen mit den von mir dafür aufgestellten Formeln gut überein, mit Ausnahme jedoch der Analysen des Styracins, welche, zum Theil wenigstens, sich besser der Formel von Toel anschliefsen. Um über diesen Punkt Aufschlufs zu erhalten, habe ich mir Styracin dargestellt und dasselbe durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Aether in vollkommen reinem Zustande erhalten. Es besafs alle Eigenschaften, welche Hr. Toel dem reinen Styracin zuschreibt.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde es mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab dabei :

I. 0,2946 Grm. Styracin 0,8800 Grm. Kohlensäure und 0,1615 Grm. Wasser.

II. 0,2750 Grm. Styracin 0,8205 Grm. Kohlensäure und 0,1500 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen, übereinstimmend mit der Formel C_{36} H_{16} O_4 :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	36	216	81,82	81,47	81,37
Wasserstoff	16	16	6,06	6,09	6,06
Sauerstoff	4	32	12,12	»	»
		264	100,00.		

Der geringe Verlust an Kohlenstoff liefs sich bei der Verbrennung eines so kohlereichen Körpers, wenn man nicht Sauerstoff dazu anwandte, erwarten; es galt indessen vorzugsweise um genaue Bestimmung des Wasserstoffgehalts, welcher nach der Formel $C_{30}H_{14}O_8 = 6,42$ pC. betragen müfste. Ich glaube, dafs man hiernach die Formel $C_{36}H_{16}O_4$ für das Styracin als festgestellt betrachten darf.

Einige Verbrennungsversuche mit chlorsaurem Kali;

von Prof. Dr. *August Vogel*, jun.

Das chlorsaure Kali giebt bekanntlich durch seine Geneigtheit, mit brennbaren Körpern zu detoniren, die mannichfachste Gelegenheit zu brillanten Versuchen, welche sich vorzüglich zu Vorlesungen der Experimentalchemie eignen. Den schon bekannten füge ich einige neue hinzu, durch welche die oxydirende Wirkung des chlorsauren Kali's in auffallender Weise gezeigt werden kann.

Eine kleine Quantität chlorsauren Kali's wird in ein Kelchglas gebracht und mit Terpentinöl übergossen. Setzt man nun einige Tropfen concentrirte englische Schwefelsäure hinzu, so entzündet sich das Terpentinöl plötzlich und brennt mit einer hoch lodernden stark rufsenden Flamme. Es ist zweckmäfsig, das Glas, in welchem der Versuch vorgenommen wird, vor dem Zusatz von Schwefelsäure auf einen Teller oder in eine Porcellanschale zu stellen, indem der kohlige Rückstand den Rand des Glases rasch übersteigt. Die Selbstentzündung des Terpentinöls in diesem Versuche geht weit schneller von statten, als wenn statt dessen Weingeist angewendet wird, ein Versuch, der schon in einigen Lehrbüchern angegeben ist *).

Auch andere ätherische Oele, wie z. B. Anisöl, Bergamotöl u. a. auf diese Weise mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure in Berührung gebracht, entzünden sich, jedoch nicht mit der Heftigkeit, wie es beim Terpentinöl der Fall ist.

Noch schneller als Weingeist entzündet sich auf diese Weise der Schwefeläther.

Uebergiefst man chlorsaures Kali mit Schwefelkohle und setzt Schwefelsäure hinzu, so entsteht ebenfalls eine Entzündung,

---

*) S. Schumann, chemisches Laboratorium S. 133.

wobei aber die Flüssigkeit stark umherspritzt und defshalb dieser Versuch am besten auf einem Heerde ausgeführt wird.

Das auffallendste Beispiel von Entzündung durch chlorsaures Kali endlich geben die fetten Oele, welche für sich durch eine Flamme ohne bedeutende Temperaturerhöhung nicht entzündbar sind.

Mandelöl oder auch gewöhnliches Brennöl mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure in Berührung gebracht, bilden schnell eine verkohlte Masse, aus welcher eine leuchtende Flamme herausschlägt. Hat man diese fetten Oele vorher in einer Porcellanschale nur schwach erwärmt, so geht die Verbrennung vollständiger und noch rascher vor sich.

Zu dem letzteren Verbrennungsversuche ist es am besten nur so viel Oel zu nehmen, dafs die auf dem Boden des Glases befindliche Schichte chlorsauren Kali's gerade davon bedeckt wird.

Ueber Benutzung des Leuchtgases bei chemischen Versuchen;

von *D. O. B. Kühn*, Prof. d. th. Ch. in Leipzig.

Die Anwendung des Lichtgases zur Beschaffung der Hitze bei chemischen Versuchen liegt zwar sehr nahe, besonders an Orten, wo Lichtgasbereitungsanstalten zur Strafsenbeleuchtung eingerichtet sind; aber mir ist eine Notiz, dafs in chemischen Laboratorien eine solche Anwendung gemacht worden wäre, nicht vorgekommen. Daher erlaube ich mir eine Mittheilung über einige Versuche, die ich in dieser Beziehung angestellt habe und die der längstprojectirten Einführung dieser Heizmethode in mein Laboratorium vorausgehen mufsten.

Die Anwendbarkeit einer einzelnen Flamme zu Löthrohrversuchen liegt so offen am Tage, dafs darüber nichts weiter erwähnt zu werden braucht.

In einer Flamme, welche aus vier im Quadrat stehenden Löchern ausströmendes Leuchtgas giebt, lassen sich schon beträchtliche Tiegel von Porcellan und Platin *mindestens* ebenso rasch und ebenso stark in's Glühen versetzen und darin erhalten, wie durch eine gewöhnliche s. g. Berzelius'sche Weingeist-

lampe. Man könnte, wie leicht zu übersehen ist, auch ringförmige Brenner mit 6, 8 und mehr Oeffnungen in Anwendung ziehen.

Soeben habe ich nun mit meinem Assistenten, Herrn H. Hirzel aus Zürich, auch die Anwendbarkeit dieser Erhitzung bei s. g. Elementaranalysen organischer Körper geprüft. Den erforderlichen Apparat hat der Inspector der hiesigen Gasanstalt, Herr Ed. Below, mit solcher Einsicht darstellen lassen und bei den Probeversuchen mich mit solcher Zuvorkommenheit und Liberalität unterstützt, dafs ich den hier sich kund gebenden wissenschaftlichen Sinn rühmend anerkennen mufs, da ohne dieses Glück mir es nicht möglich gewesen wäre, den schon lange gehegten Gedanken hinsichtlich seiner Ausführbarkeit einer Prüfung zu unterwerfen.

Eine Reihe von 12 bis 15 vierlöcherigen Brennern, deren jeder mit einem Hahne abzuschliefsen ist, diente eine gewöhnliche Glasröhre in geeigneter Weise und mehr als ausreichendem Grade zu erhitzen, um die vollständige Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs mittelst Kupferoxyds und in einem gehörig regulirten Sauerstoffstrome zu bewirken. Nicht blofs fiel das Resultat des Versuchs völlig befriedigend aus, sondern es war auch der Versuch selbst durch die Nettigkeit, Bequemlichkeit, Sicherheit der Feuerung höchst anziehend und interessant. Hierzu kommt noch die grofse Wohlfeilheit des Versuchs; denn das dabei verbrannte Gas kam etwa auf $\frac{1}{20}$ Thaler zu stehen, wozu freilich noch die Zinsen des Anlagekapitals für den Apparat zu rechnen sind; letzteres aber kann bis jetzt noch nicht genau angegeben werden, dürfte aber nicht so hoch sich belaufen, dafs man befürchten müsse, es käme der einzelne Versuch bedeutend theurer zu stehen, als wenn dabei mit Holzkohlen gefeuert würde, wogegen man die oben angegebenen Vorzüge sehr wohl in Anschlag zu bringen hätte. Wohlfeiler als Weingeistfeuerung ist die mit Gas ohne Widerrede.

Ich kann daher diese neue Art der Feuerung allen Chemikern auf das Beste empfehlen und brauche ihnen gegenüber die Vorkehrungen nicht weiter anzugeben, welche nothwendig sind, um das leicht sich einstellende Berufsen der zu erhitzenden Gegenstände zu verhindern. Januar 1850 *).

---

*) Ist in England in allen Laboratorien bereits eingeführt. d. R.

Ausgegeben den 8. Juni 1850.

Säuren.	…durch …n.	Verbindungen, welche aus sauren Salzen durch Elimination von 4 Aeq. Wasser entstehen.	
		Imide.	Anilimide oder Anile.
Kohlensäure . . $C\ O_2$.	r … CO.	Cyansäure $H\ N, 2\ CO$.	Anilocyansäure (Carbanil) $C_{12}\ H_5\ N, 2\ CO$.
Schwefelkohlenstoff $C\ S_2$.		Schwefelcyanwasserstoffsäure $H\ N, 2\ CS$.	
Oxalsäure . . . $H, C_2\ O_4$.	$C_2\ O_2$.		
Ameisensäure . $H, C_2\ H\ O_4$.			
Essigsäure . . . $H, C_4\ H_3\ O_4$.			
Metacetonsäure . $H, C_6\ H_5\ O_4$.			
Buttersäure . . $H, C_8\ H_7\ O_4$.			
Valeriansäure . . $H, C_{10}\ H_9\ O_4$.			
Capronsäure . . $H, C_{12}\ H_{11}\ O_4$.			
Benzoësäure . . $H, C_{14}\ H_5\ O_4$.		Benzimid $H\ N, 2\ C_{14}\ H_5\ O_2$.	
Cuminsäure . . $H, C_{20}\ H_{11}\ O_4$.			
Zimmtsäure . . $H, C_{18}\ H_7\ O_4$.			
Anisinsäure . . $H, C_{16}\ H_7\ O_6$.			
Bernsteinsäure . $H, C_4\ H_2\ O_4$.	$_4H_2O_2$.	Succinimid $H\ N, 2\ C_4\ H_2\ O_2$.	Succinanil $C_{12}\ H_5\ N, 2\ C_4\ H_2\ O_2$.
Korksäure . . . $H, C_8\ H_6\ O_4$.	$_8H_6O_2$.		
Phtalsäure . . . $H, C_8\ H_2\ O_4$.	$_8H_2O_2$.	Phtalimid $H\ N, 2\ C_8\ H_2\ O_2$.	Phtalanil $C_{12}\ H_5\ N, 2\ C_8\ H_2\ O_2$.
Camphorsäure . $H, C_{10}\ H_7\ O_4$.	e $_{10}H_7O_2$	Camphorimid $H\ N, 2\ C_{10}\ H_7\ O_2$.	Camphoranil $C_{12}\ H_5\ N, 2\ C_{10}\ H_7\ O_2$.
Schwefelsäure . H, SO_4.	SO_2.		

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen *);

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Royal Society of London, 17. Januar 1850).

VIII.

Constitution dieser Körper, Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren des Methyls, Aethyls und Amyls.

Die geringe Anzahl elementarer Stoffe, welche in den endlosen Bildungen der organischen Natur thätig sind, führte die chemischen Forscher seit langer Zeit zu Speculationen über die Art und Weise, wie die Bestandtheile in den Verbindungen dieser Gattung geordnet sind. Das Bedürfnifs, in solche Betrachtungen einzugehen, machte sich mehr und mehr geltend in dem Maafse, als die Wissenschaft selber an Umfang gewann und besonders fühlbar wurde es, seit die Entdeckung *isomerer* Körper uns mit Fällen bekannt gemacht hat, in welchen *Quantität* allein zur Erklärung verschiedener *Qualität* nicht mehr ausreichte. Eine Reihe von Ansichten über die Constitution der

*) Hinsichtlich der früheren, zu dieser Reihe gehörigen Abhandlungen, verweisen wir auf Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; LXVII, 61 u. 129; LXX, 129; LXXIII, 180; LXXIV, 1 u. 33.

organischen Verbindungen, ist im Laufe der Zeit aufgetaucht, in welchen die verschiedensten Thatsachen als Ausgangspunkte gewählt wurden. Niemand wird läugnen wollen, dafs viele dieser Theorien, auf dem Fittige der Phantasie dahineilend, den Boden des Factischen häufig verlassen haben — aber auf der andern Seite wird man zugestehen müssen, dafs der Fortschritt der Chemie, durch die Erwerbung im Sinne dieser besonderen Anschauungsweisen aufgefundener Thatsachen, wesentlich beschleunigt worden ist. Im Gebiete der organischen Chemie insbesondere haben sich die meisten dieser Ansichten allmälig in einer Theorie geeinigt, welche der Wissenschaft von unberechenbarem Vortheil gewesen ist. Das Licht, welches sich über dem Chaos gesammelter Thatsachen zu verbreiten beginnt, verdanken wir der Theorie der zusammenengesetzten Radicale, selbst wenn diese Radicale, deren Mehrzahl dem Reich der Hypothese angehört, sich niemals sollten darstellen lassen.

Unter den verschiedenen Classen organischer Substanzen ist vielleicht keine, welche die Chemiker so vielfach unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen bemüht gewesen sind, als die Gruppe der Verbindungen, welche man als organische Basen bezeichnet — eine zahlreiche Gruppe, ausgezeichnet durch die Mannigfaltigkeit ihrer Herkunft, deren Glieder einerseits direct aus dem Thierreiche und Pflanzenreiche stammen, andererseits durch eine Reihe von Umbildungsprocessen aus den Händen des Chemikers hervorgehen.

Die sehr bestimmt hervortretende Analogie aller dieser Körper mit dem Ammoniak, welches seinerseits wieder das Verhalten der Metalloxyde so unverkennbar nachahmt, konnte nicht fehlen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen, bald nachdem sich den ersten von Sertürner entdeckten Basen, zahlreiche neue Glieder derselben Gattung — natürliche und künstliche — angereiht hatten. Auch sind die organischen Basen seither niemals von dem Ammoniak getrennt

worden, nur über die Art der Beziehung, welche zwischen den Alkaloïden und dem Prototypen Ammoniak obwaltet, hat man sich bis jetzt nicht einigen können.

Unter den Theorien, welche über die organischen Basen aufgestellt worden sind, treten zwei von besonderer Bedeutung hervor, welche sich als die Ammoniak- und als die Amid-Theorie bezeichnen lassen. Die erstere rührt von Berzelius *) her, während die letztere Liebig **) angehört. Berzelius vertheidigt die Präexistenz des Ammoniaks in den organischen Basen; sie müssen seiner Ansicht nach als zusammengesetzte Ammoniake betrachtet werden, in denen sich mannigfache Paarlinge, welche Kohlenstoff und Wasserstoff und selbst Sauerstoff und Schwefel enthalten können, dem ursprünglichen Ammoniakkern zugesellt haben, ohne die fundamentalen Eigenschaften desselben wesentlich zu beeinträchtigen. Diese Ansicht stützt sich vorzugsweise auf die Verbindungsverhältnisse der organischen Basen mit Säuren, die in jeder Beziehung denen des Ammoniaks gleichen und auf die Beobachtung, dafs gewisse organische Substanzen durch directe Aufnahme von Ammoniak in Alkaloïde (Thiosinnamin, Furfurin, Amarin) übergehen, welche sich den in der Natur vorkommenden, in jeder Beziehung, an die Seite stellen.

Liebig spricht sich gegen die Meinung aus, dafs das Ammoniak in den organischen Basen als solches präexistirt. Zu der Zeit, in welcher dieser Forscher über die Alkaloïde schrieb, waren die Chemiker eifrigst mit dem Studium der Amide beschäftigt, deren Prototype, das Oxamid, kurz vorher von Dumas entdeckt worden war. Diese Verbindungen, sämmtlich neutral, stammen von dem Ammoniak durch den

*) Lehrbuch Bd. V, S. 15.

**) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Wöhler und Poggendorff Bd. I. S. 699, Artikel organische Basen.

Austritt eines Aequivalentes Wasserstoff, welches denselben durch den Sauerstoff oder das Chlor gewisser Substanzen entzogen wird (Bildung des Oxamids und Benzamids), während eine hypothetische Verbindung, das Amid H_2 N, sich mit der nach Abgabe von Sauerstoff oder Chlor übrigbleibenden Körpergruppe (Radical) vereinigt. Die Bildung der organischen Basen glaubte Liebig auf eine ähnliche Weise ableiten zu müssen, nämlich durch die Einwirkung electropositiver Oxyde, unter deren Einflufs das Ammoniak zu Amid reducirt würde, welches sich mit dem Radical dieses Oxyds verbände.

In einfachen Formeln ausgedrückt, liefse sich die Berzelius'sche Theorie durch:

$$H_3\, N + X,$$

die Liebig'sche Ansicht durch die Formel:

$$H_2\, N + Y$$

darstellen, worin X eine beliebige organische Verbindung, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und möglicher Weise auch Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält, während Y ein organisches Oxyd oder Chlorid etc. — 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor etc. bezeichnet.

Gegen beide Theorien sind Einwürfe erhoben worden und die Ansichten der Chemiker über diesen Gegenstand sind getheilt geblieben. Liebig, dessen Forschungen sich mittlerweile einem andern Gebiete zugewandt hatten, ist in seinen Schriften kaum mehr auf diese Frage zurückgekommen, allein Berzelius hat häufig in seinem Jahresbericht sowohl, als auch in den verschiedenen Ausgaben seines Lehrbuchs, Gelegenheit genommen, seine Ansicht durch geschickte Interpretation aller neuen Thatsachen zu vertheidigen, welche der Fortschritt der Wissenschaft ihm von Jahr zu Jahr zur Disposition stellte. Das Gewicht seiner Autorität konnte in diesem Falle nicht ohne Geltung bleiben, und es kann nicht geleugnet werden, dafs die Chemiker sich mehr und mehr seiner Anschauungsweise zuge-

wendet haben. Die Untersuchungen namentlich über die Abkömmlinge des Ammoniaks und der organischen Basen, welche die letzten Jahre gebracht haben, scheinen der Berzelius'schen Ansicht neue Stützen zu liefern.

Diese Untersuchungen zeigten, dafs die Elimination des Wasserstoffs aus dem Ammoniak sich keineswegs auf 1 Aeq. beschränkt; das oxalsaure Ammoniak, welches, wasserfrei gedacht, durch den Austritt von 1 Aeq. Wasser in Oxamid übergeht, verwandelt sich, wenn ihm aller Wasserstoff in der Form von Wasser entzogen wird, in Cyan (Oxalonitril); ähnliche Veränderungen erleiden die sauren Ammoniaksalze, welche unter dem Einflufs der Wärme in zwei neue Reihen von Verbindungen übergehen, die sich von dem ursprünglichen Salze durch einen Mindergehalt von 2 oder 4 Aeq. Wasser unterscheiden.

Die Darstellung verschiedener Körpergruppen aus den organischen Basen, welche sich den aus den Ammoniaksalzen abgeleiteten Verbindungen in jeder Weise analog verhalten, konnte nicht verfehlen die Meinung zu kräftigen, dafs die Basen wirklich Ammoniak als solches enthalten. Diese Ansicht hat in der That eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Fällen für sich, wie ich diefs gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin *), weitläufig erörtert habe. In der angeführten Arbeit ist eine Zusammenstellung aller dieser Thatsachen gegeben.

Der Verfolg dieser Untersuchungen hat indessen zu Ergebnissen geführt, welche sich mit der Berzelius'schen Theorie kaum vereinigen lassen. In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung **) habe ich zu zeigen gesucht, dafs die Beweiskraft, welche man diesen Forschungen beigelegt hat, sich bei einer weiter ausgedehnten Vergleichung beträchtlich verringert, indem

---

*) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 129.

**) Ebendaselbst Bd. LXXIV, S. 39.

sich die Analogie der organischen Basen mit dem Ammoniak gerade in einem Punkte verleugnet, in welchem ein Stichhalten von dem entschiedendsten Gewicht für die Ammoniaktheorie gewesen wäre.

Auf der andern Seite steht dieses Verhalten nicht nur in völligem Einklang mit der Amidtheorie, sondern war sogar im Sinne dieser letzteren vorauszusehen.

Allein noch viel schlagendere Gründe für die Annahme der Amidtheorie haben sich aus einer höchst wichtigen Untersuchung von Wurtz *) über die Aether der Cyansäure ergeben. Diese Untersuchung hat eine Reihe von Verbindungen realisirt, welche Liebig auf eine wunderbare Weise im Sinne seiner Ansichten über die Natur dieser Klasse von Körpern anticipirt hatte.

Die Fälle, in welchen der Flug theoretischer Speculation dem langsameren Schritte experimentaler Entdeckung vorausgeeilt, sind so selten, dafs es mir vergönnt seyn möge, die Worte zu citiren, mit denen Liebig vor mehr als 10 Jahren die Entdeckung der von Wurtz aufgefundenen Basen vorausgesetzt hat.

„Wenn wir im Stande wären" — sagt Liebig in der Entwicklung seiner Ansichten über die Natur der organischen Basen — „den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von 2 basischen Radicalen zu vertreten durch 1 Aeq. Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also eine Verbindung:

$$H_2\,N,\,C_4\,H_5 = Ad,\,Ae$$

basische Eigenschaften besitzen."

---

*) Compt. rend. XXVIII, 223.

Diese Verbindungen, welche Liebig 1839 zur Veranschaulichung seiner Ideen ersann, hat das Jahr 1849 mit allen Eigenschaften, die er ihnen beilegte, zur Wirklichkeit werden sehen. Im Anfang dieses Jahres gelangte Wurtz bei der Untersuchung der Methyl- und Aethylverbindung der Cyansäure zu dem unerwarteten Resultate, dafs diese Substanzen unter dem Einflusse der Alkalien sich ähnlich zerlegen, wie die Cyansäure selbst, mit dem einzigen Unterschiede, dafs während sich aus der Cyansäure Ammoniak entwickelt, die Zersetzung der gedachten Aetherarten die Bildung methylirter und äthylirter Ammoniake veranlafst, von genau derselben Zusammensetzung wie sie Liebig angenommen hatte.

Trotz dieses Triumphes, der kaum glänzender gedacht werden kann, zweifle ich kaum, dafs der berühmte Forscher, von welchem diese Ideen ausgegangen sind, im Augenblicke weit entfernt ist sämmtliche organische Basen für Amide zu halten. Die Masse Materials, welche seit jener Zeit angehäuft worden ist und welche sich noch täglich vermehrt, mufste diesen Ansichten allmälig eine andere Form verleihen, ohne jedoch ihre Basis zu erschüttern. Eine gute Theorie ist mehr als der zeitliche Ausdruck für den Stand der Wissenschaft, in welcher sämmtliche bis zum Augenblick ihres Auftauchens erworbene Thatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammengefafst sind. Sie darf nicht, wie die ephemere Hypothese, vor dem Licht späterer Entdeckungen erbleichen, sondern mufs, mit dem Wachsthum der Wissenschaft sich erweiternd, die bekannten Thatsachen noch immer richtig darstellen, obwohl nothgedrungen in einen allgemeineren Ausdruck umgeformt.

Liebig's Ansicht gründete sich auf die Thatsachen, welche man in der Bildung der Amide beobachtet hatte, und war in dieser Beziehung ein Ausdruck des zeitlichen Standes unserer Kenntnisse. Spätere Untersuchungen zeigten, dafs sich keineswegs

nur 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak eliminiren und vertreten läfst, sondern dafs in ähnlicher Weise 2 Aequivalente und selbst der ganze Wasserstoffgehalt aus dem Ammoniak entfernt und durch andere Atome ersetzt werden kann, wie diefs in der Bildung der Imide und Nitrile der Fall ist.

Die Ideen Liebig's, in der Erweiterung, deren sie natürlich fähig sind und welche durch den Fortschritt der Wissenschaft geboten wird, mufsten nothwendig zu einer allgemeinen Auffassung der organischen Basen führen. Die Amide stellten sich nur noch als ein besonderer Fall der Umwandlungen dar, welche das Ammoniak erleiden kann. Es erschien naturgemäfs in der Klasse der Alkaloïde die den Imiden und Nitrilen entsprechenden Verbindungen aufzusuchen. Mit andern Worten es warf sich die Frage auf, ob die verschiedenen Wasserstoffäquivalente des Ammoniaks, welche, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Atome vertreten werden können, denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Systems weichen müssen, sich nicht auch durch Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzen liefsen, die den alkalischen Character der Mutterbase entweder nicht ändern oder nur leicht modificiren.

War diefs möglich, so mufsten sich drei Reihen organischer Basen erhalten lassen, welche aus dem Ammoniak durch Vertretung von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff hervorgehen. In Formeln ausgedrückt würden sich diese Verbindungen in folgender Weise darstellen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Ammoniak.} \qquad \left.\begin{matrix}H\\X\\Y\end{matrix}\right\}N \quad \text{Zweite Reihe Imidbasen.}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\X\end{matrix}\right\}N \quad \text{Erste Reihe Amidbasen.} \qquad \left.\begin{matrix}X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}N \quad \text{Dritte Reihe Nitrilbasen.}$$

Die erste Gruppe ist zahlreich vertreten. Hierher gehört das Anilin und die von Wurtz entdeckten Basen: Methyl-, Aethyl- und Amylamin:

Anilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Methylamin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2\,H_3 \end{matrix}\right\} N.$

Aethylamin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Amylamin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N.$

Basen der zweiten und dritten Gruppe waren bisher nicht beobachtet worden, allein es ist nicht unwahrscheinlich, dafs manche der bereits bekannten Alkaloïde, über deren Constitution wir eben noch gänzlich im Unklaren sind, bei genauerer Untersuchung sich als Glieder dieser Klassen erweisen dürften. Wie dem aber auch seyn möge, die Versuche, welche ich im Folgenden mittheilen will, zeigen, dafs sich Verbindungen dieser Art mit grofser Leichtigkeit und in aufserordentlicher Mannigfaltigkeit hervorbringen lassen.

Ehe ich indessen ins Einzelne dieser Arbeit übergehe, möge die Verwahrung noch Platz finden, dafs ich weit davon entfernt bin, die Constitution sämmtlicher organischen Basen in obiges Schema einzwängen zu wollen. Es sind vorzugsweise die flüchtigen Basen, welche sich diesen Formeln anschmiegen, allein auch hier würde es vermessen seyn, die Möglichkeit von Ausnahmen bezweifeln zu wollen. Die Ammoniak- und die Amidtheorien der organischen Basen erscheinen beide in dem einen Punkte mangelhaft, dafs sie unter einem einzigen Gesichtspunkte die Glieder einer so ausgedehnten Gruppe zusammenzufassen strebten. Wenn man bedenkt, aus wie mannigfaltigen Quellen diese Körper stammen und wie grofse Abweichungen sie in ihren physikalischen und selbst in ihren chemischen Eigenschaften darbieten,

so kann man nicht umhin, in ihrer Constitution eine ähnliche Verschiedenheit gelten zu lassen, wie bei den organischen Säuren, deren Gesammtheit Niemand in einer gemeinschaftlichen Theorie wird vereinigen wollen.

Nach einer sorgfältigen Vergleichung der Alkaloïde der Chinarinde oder den Basen des Urins mit dem Anilin und Nicotin dürften nur wenige Chemiker geneigt seyn, in diesen verschiedenen Gattungen von Basen eine ähnliche Anordnung der Elemente anzunehmen. In der Constitution der nicht flüchtigen Basen insbesondere dürften sich sehr wechselnde Verhältnisse herausstellen und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs hier selbst gepaarte Ammoniake im Sinne der Berzelius'schen Auffassungsweise auftreten mögen.

Bei der Anstellung der im Folgenden zu beschreibenden Versuche schien es zweckmäfsig, als Ausgangspunkt statt des Ammoniaks selbst, eine der Basen zu wählen, in welchen bereits ein Wasserstoffäquivalent des ursprünglichen Ammoniakatoms vertreten ist, und auf diesen Stamm weitere Radicale zu pfropfen. Meine früheren Versuche wiesen mich auf das Anilin als sichere Grundlage hin, während sich in dem Radicale der Phenylverbindungen, sowie in den Alkoholradicalen, leicht zu handhabendes Baumaterial zu bieten schien.

Verhalten des Phenylalkohols zu dem Anilin.

Meine Bestrebungen, dem Anilin ein zweites Phenyläquivalent einzuschieben, d. h. die Base

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N \text{ in die Verbindung } \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N$$

überzuführen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Ich hatte diese Umwandlung durch die Einwirkung des Phenylalkohols auf das Anilin zu bewerkstelligen gesucht:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N + HO,\ C_{12}\ H_5\ O = \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}\ H_5 \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N + 2\ HO.$$

Das Phenol zeigt aber weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur — die Mischung wurde mehre Tage lang in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade einer Temperatur von 250° ausgesetzt — die geringste Einwirkung auf das Anilin. Die rückständige Base wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt.

0,3120 Grm. Platinsalz hinterliefsen 0,1024 Grm. Platin.

	Versuch	Theorie
Platinprocente	32,82	32,98.

Dieser Versuch müfste, um ganz entscheidend zu seyn, längere Zeit fortgesetzt werden; ich erinnere daran, wie langsam und unvollkommen das Ammoniak unter dem Einflufs des Phenylalkohols in Anilin übergeht.

Die Einwirkung des Phenylchlorids und Phenylbromids ($C_{12}\ H_5$ Cl und $C_{12}\ H_5$ Br) auf das Anilin schien einen besseren Erfolg zu versprechen, allein die Schwierigkeiten, auf welche ich bei der Darstellung dieser bis jetzt sehr unvollkommen bekannten Verbindung stiefs, veranlafsten mich, von einer weiteren Verfolgung der Versuche in dieser Richtung abzustehen.

Ich war glücklicher, als ich die Radicale der gewöhnlichen Alkohole in das Anilin einzuführen versuchte. Die Verbindungen dieser Radicale mit dem Chlor, dem Brom und dem Jod schienen für den fraglichen Zweck am geeignetsten. Ich habe in der That mit allen diesen Körpern gearbeitet, allein die Anwendung der Chlorüre und Jodüre ist mit Nachtheilen verbunden, indem erstere wegen ihrer Flüchtigkeit schwierig zu hand-

haben sind; letztere aber durch die schnelle Zersetzung der sich bildenden Jodwasserstoffsäure den Procefs compliciren. Ich habe mich defshalb vorzugsweise der Bromüre bedient, deren Wirkung hinlänglich scharf und bestimmt ist, um die Anwendung anderer Agentien beinah auszuschliefsen. Nur in der Methylreihe zog ich das Jodür seiner geringeren Flüchtigkeit halber vor und es stellte sich hierbei eine Verschiedenheit hinsichtlich der Wirkungsweise der Jodverbindungen heraus, welche zu einer genaueren Untersuchung dieses Gegenstandes einladet.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin.

Vermischt man trocknes Bromäthyl mit wasserfreiem Anilin, so beobachtet man in der Kälte keine Veränderung; allein beim gelinden Erwärmen in einem Apparate, welcher das verflüchtigte Bromäthyl dem Anilin zurückführt, erfolgte eine lebhafte Reaction. Die Flüssigkeit erhält sich einige Zeit in freiwilligem Sieden und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen. Läfst man die Mischung der beiden Körper einige Stunden lang bei der gewöhnlichen Temperatur stehen, so erhält man viel schärfer ausgebildete Krystalle als beim Erkalten der erwärmten Flüssigkeit. In beiden Fällen nimmt die Mischung eine gelblich braune Farbe an, auch die Krystalle sind schwach gelb gefärbt. Ihre Zusammensetzung wechselt je nach den Verhältnissen, in welchen das Bromäthyl mit dem Anilin gemischt worden war, hatte man einen Ueberschufs von Anilin angewendet, so sind sie prismatisch und bestehen aus einem bromwasserstoffsauren Anilin. Sie wurden durch die Analyse identificirt.

0,0486 Grm. Krystalle gaben 0,0525 Grm. Bromsilber.

	Theorie	Versuch
Bromprocente im bromwasserstoffsauren Anilin	45,97	45,88.

Herrschte dagegen das Bromäthyl vor, so sind die Krystalle flache vierseitige Tafeln, in der Regel von sehr beträchtlicher Gröfse. Verschiedene Analysen, deren Details weiter

unten mitgetheilt sind, characterisirten sie als das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base *), welche nach der Formel:

$$C_{16}\,H_{11}\,N = C_{12}\left\}\begin{matrix}H_6\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\{N = \left.\begin{matrix}H\\C_{12}\,H_5\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\}N$$

zusammmengesetzt ist, sich mithin als Anilin erweist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl, oder als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl und 1 weiteres Aeq. durch Aethyl vertreten ist. Dieselbe Base, entweder allein oder mit Anilin gemischt, ist in der Mutterlauge der oben erwähnten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin enthalten, während die Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz der neuen Base abgesetzt hat — besonders im Fall nicht viel Anilin angewendet wurde, und die Mischung einige Zeit gestanden hat — aus beinahe reinem Bromäthyl besteht, das nur eine kleine Menge des neuen bromwasserstoffsauren Salzes in Auflösung hält.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin und die Bildung der neuen basischen Verbindung, für welche ich den Namen Aethylanilin oder Aethylophenylamin vorschlage, wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$2\,\underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_4\,H_5\,Br}_{\text{Bromäthyl.}} = \underbrace{C_{12}H_7\,N, H\,Br}_{\text{Bromwasserstoffsaures Anilin.}} + \underbrace{C_{16}\,H_{11}\,N}_{\text{Aethylanilin.}}$$

$$\underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_4\,H_5\,Br}_{\text{Bromäthyl.}} = \underbrace{C_{16}\,H_{11}\,N, H\,Br}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylanilin.}}$$

Aethylanilin.

Die Base (*Aethylophenylamin*) läfst sich leicht im Zustande der Reinheit erhalten, indem man die Lösung des bromwasser-

*) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs sich je nach der Zusammensetzung der Mischung häufige Gemenge beider bromwasserstoffsauren Salze absetzen.

stoffsauren Salzes mit concentrirter Kalilauge versetzt. Sie begiebt sich alsbald in Gestalt eines braunen Oeles auf die Oberfläche, von wo sie mittelst der Pipette abgehoben wird. Nach dem Trocknen mittelst Kalihydrat und Rectificiren stellt sie eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von hohem Brechungsvermögen dar, welche sich aber an der Luft und selbst nur im Lichte wieder rasch bräunt. Das Aethylanilin hat die Eigenschaften der öligen Basen im Allgemeinen. Von dem Anilin unterscheidet es sich durch einen etwas verschiedenen Geruch, dessen Wahrnehmung jedoch einer wohlerfahrenen Nase bedarf, durch einen höheren Siedepunkt und ein etwas geringeres spec. Gewicht. Das Aethylanilin siedet vom Platin aus constant bei 204°, während der Siedepunkt des Anilins 182° ist; das spec. Gewicht der Aethylbase ist 0,954° bei 18°, das des Anilins wurde bei 16° zu 1,020 gefunden. Das Aethylanilin zeigt nicht die characteristische Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk, welche dem Anilin angehört. Seine Säurelösung färbt Tannenholz und Hollundermark gelb, obwohl weniger intensiv als Anilin; trockne Chromsäure entflammt die Base wie das Anilin.

Beim Verbrennen dieses Körpers mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,2566 Grm. Oel gaben 0,7470 Grm. Kohlensäure *).

II. 0,3048 Grm. Oel gaben 0,8850 Grm. Kohlensäure und 0,2544 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen :	
	I.	II.
Kohlenstoff	79,39	79,19
Wasserstoff	—	9,27.

Die Formel :

$$C_{16}\ H_{11}\ N$$

verlangt die folgenden Werthe :

*) Der Wasserstoff ging verloren.

			Theorie		Mittel der Versuche
16	Aeq.	Kohlenstoff	96	79,33	79,28
11	„	Wasserstoff	11	9,09	9,27
1	„	Stickstoff	14	11,58	—
1	„	Aethylanilin	121	100,00.	

Die Salze des Aethylanilins sind in hohem Grade löslich, besonders im Wasser; ich bin nicht im Stande gewesen ein einziges aus wässeriger Lösung in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten. Aus Alkohol dagegen, worin sie weniger löslich sind, krystallisiren verschiedene Salze mit grofser Leichtigkeit. Das chlorwasserstoffsaure und oxalsaure Aethylanilin krystallisiren in strahligen Massen, wenn man ihre Lösungen beinahe bis zur Trockene verdampft. Schwefelsaures und salpetersaures Aethylanilin sind bis jetzt noch nicht in fester Form erhalten worden.

Bromwasserstoffsaures Aethylanilin.

Das bromwasserstoffsaure Salz, im Wasser aufserordentlich löslich, krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der Alkohollösung in prachtvollen Tafeln von beträchtlicher Gröfse und untadelhafter Schönheit. In einer spätern Mittheilung hoffe ich die Messung dieser Krystalle mittheilen zu können.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes hat folgende Resultate gegeben :

I. 0,6412 Grm. bromwasserstoffsaures Salz gaben 0,5956 Grm. Bromsilber.

II. 0,5553 Grm. bromwasserstoffsaures Salz gaben 0,5216 Grm. Bromsilber.



Procente Bromwasserstoffsäure	
I.	II.
40,01	40,47.

Die Formel :

$$C_{16}\ H_{11}\ N,\ H\ Br$$

entspricht folgenden Werthen :

		Theorie		Mittel der Versuche
1 Aeq.	Aethylanilin	121	59,91	—
1 „	Bromwasserstoffsäure	81	40,09	40,24
1 „	bromwasserstoffsaures Aethylanilin	202	100,00.	

Das bromwasserstoffsaure Aethylanilin sublimirt beim gelinden Erwärmen, wie das entsprechende Anilinsalz in schönen Nadeln. Der Einwirkung einer rasch steigenden Hitze ausgesetzt, erleidet es eine bemerkenswerthe Umbildung. Es verwandelt sich nämlich wieder in Anilin und Bromäthyl zurück; versetzt man das flüssige Destillationsproduct mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Anilin auf, während das Bromäthyl als schweres Oel zu Boden sinkt.

$$\underbrace{C_{16}\,H_{11}\,N,\,H\,Br}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylanilin.}} = \underbrace{C_{12}\,H_{7}\,N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_{4}\,H_{5}\,Br}_{\text{Bromäthyl.}}$$

Vergeblich habe ich das bromwasserstoffsaure Anilin nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}\,H_{7}\,N,\,H\,Br}_{\text{Bromwasserstoffsaures Anilin.}} = H_{2}\,N + \underbrace{C_{12}\,H_{5}\,Br}_{\text{Bromphenyl.}}$$

zu spalten versucht; selbst beim raschen Erhitzen sublimirt dieses Salz unverändert.

Aethylanilin-Platinchlorid.

Ich habe die Formel des Aethylanilins weiter durch die Analyse der Platin-Doppelverbindung zu verificiren gesucht. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Anilinsalz durch seine aufserordentliche Löslichkeit. Auf Zusatz von sehr concentrirtem Platinchlorid zu gesättigter Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin, scheidet sich das Platinsalz in Gestalt eines tieforangegelben Oeles ab, welches, häufig erst nach einem halben Tage, krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung

mäfsig verdünnter Lösungen krystallisirt das Salz nach Verlauf einiger Stunden in prächtigen, oft zolllangen Nadeln. Seiner aufserordentlichen Löslichkeit im Wasser und Alkohol halber, mufs es mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen werden, in welcher der letztere vorherrscht. Es kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,3550 Grm. Platinsalz gaben 0,3275 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser.

0,1812 Grm. Platinsalz gaben 0,0545 Grm. Platin.

Die Formel :

$$C_{16}\ H_{11}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

verlangt folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
16	Aeq.	Kohlenstoff	96,00	29,34	29,24
12	„	Wasserstoff	12,00	3,66	3,83
1	„	Stickstoff	14,00	4,29	—
3	„	Chlor	106,50	32,55	—
1	„	Platin	98,68	30,16	30,07
1	„	Platinsalz	326,18	100,00.	

Goldchlorid und Quecksilberchlorid schlagen in einer Lösung von Aethylanilin gelbe Oele nieder, welche sich rasch zersetzen.

Von den Zersetzungsproducten des Aethylanilins weifs ich bis jetzt sehr wenig, obwohl sie keineswegs ohne theoretisches Interesse zu seyn scheinen.

Die Einwirkung des Broms veranlafst die Bildung zweier krystallinischen Verbindungen, von denen die eine noch basisch, die andere aber indifferent ist. Die letztere scheint dem Tribromanilin zu entsprechen. Noch keine dieser Verbindungen habe ich bis jetzt analysirt.

Leitet man Cyangas in eine Alkohollösung von Aethylanilin, so setzen sich nach einiger Zeit kurze gelbe Prismen ab,

welche offenbar Cyanäthylanilin Cy, C_{16} H_{11} N sind, entsprechend dem Cyananilin und Cyancumidin *). Die Cyanbase löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak als mehlartiger Niederschlag gefällt. Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base ist, wie das entsprechende Cyananilinsalz, sehr wenig löslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es wird in schönen Krystallen erhalten, wenn man die verdünnte Schwefelsäurelösung mit starker Salzsäure vermischt. Das Cyanäthylanilin bildet wie das Cyananilin ein sehr lösliches Platindoppelsalz.

Auch über das Verhalten des Aethylanilins gegen Chlorcyan habe ich einige qualitative Versuche angestellt. Dieses Gas wird mit Begierde und unter Wärmeentwickelung absorbirt. Beim Erkalten erstarrt die mit Chlorcyan behandelte Base zu einer harzartigen Masse, welche das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, gemischt mit einem indifferenten Oele enthält. Das aus dem salzsauren Salze abgeschiedene Alkaloïd erweist sich als ein flüchtiges Oel, während das in der entsprechenden Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin gebildete Melanilin krystallinisch und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Aus einer Mischung von Aethylanilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoffgas; allein es scheidet sich nichts krystallinisches aus der Mischung ab.

Phosgengas wirkt mit grofser Energie auf das Aethylanilin ein, neben dem chlorwasserstoffsauren Salze bildet sich ein indifferentes Oel. Da sämmtliche Verbindungen noch nicht analysirt sind, so enthalte ich mich für den Augenblick jeder weiteren Bemerkung.

---

*) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 129.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylanilin.

Die Erscheinungen, welche die Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylanilin darbietet, gleichen denen, welche man in der entsprechenden Behandlung des Anilins beobachtet. Die Reaction ist nur weniger energisch, d. h. ein zweites Wasserstoffäquivalent im Anilin läfst sich weniger leicht entfernen und ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur verfliefsen vier bis fünf Tage, ehe die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Ihre Bildung wird durch Anwendung einer mäfsigen Wärme wesentlich beschleunigt.

Die in der Darstellung des Aethylanilins gewonnene Erfahrung gebot die Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Bromäthyl, um die Bildung einer einzigen Verbindung zu erzielen. Die Mischung färbte sich lichtgelb und alsdann allmälig braun. Nach Verlauf von fünf Tagen setzten sich vierseitige Tafeln ab, von beträchtlicher Gröfse und bemerkenswerther Schönheit. Die Mutterlauge war gefärbtes Bromäthyl, welches beim Verdampfen eine geringe Menge derselben Krystalle hinterliefs.

Die in Frage stehende krystallinische Substanz erwies sich bei der Analyse — deren Details weiter unten folgen — als das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base von der Formel :

$$C_{20}\,H_{15}\,N = C_{16}\left.\begin{matrix} H_{10} \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}N = \left\{\begin{matrix} C_{12}\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}N,$$

die sich als Aethylanilin betrachten läfst, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, oder als Anilin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aethyl, oder endlich als Ammoniak, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Phenyl, die beiden andern durch Aethyl ersetzt sind.

Die Bildung dieses neuen Körpers, für welchen ich den Namen Diäthylanilin oder Diäthylophenylamin vorschlage, bedarf

keiner besonderen Erklärung; sie ist der Erzeugung des Aethylanilins vollkommen analog.

Diäthylanilin (Diäthylophenylamin).

Die Reindarstallung dieser Verbindung gleicht derjenigen der vorhergehenden Base, deren physikalische Eigenschaften durch den Eintritt des neuen Aethyläquivalents ebenfalls nur leicht modificirt worden sind. Das spec. Gewicht wurde bei 18° zu 0,939 gefunden, also eine geringe Abnahme, wenn man es mit dem des Aethylanilins (0,954) vergleicht. Dagegen wurde ein um beinahe 10° höherer Siedepunkt beobachtet. Das Diäthylanilin siedet vollkommen constant bei 213,5°. Diese Base unterscheidet sich von dem Aethylanilin überdiefs dadurch, dafs sie der Luft ausgesetzt, völlig klar und farblos bleibt, gleicht aber diesem Körper in ihrem Verhalten gegen Fichtenholz und Chlorkalklösung.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,2301 Grm. Oel gaben 0,6814 Grm. Kohlensäure und 0,2118 Grm. Wasser.

Die Formel :

$$C_{20} H_{15} N$$

verlangt die folgenden Werthe, welche ich mit den Versuchsprocenten zusammenstelle :

			Theorie		Versuch
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	80,53	80,76
15	„	Wasserstoff	15	10,06	10,22
1	„	Stickstoff	14	9,41	—
1	„	Diäthylanilin	149	100,00.	

Zur weiteren Bestätigung obiger Formel wurde das bromwasserstoffsaure Salz und die Platindoppelverbindung der Analyse unterworfen.

Bromwasserstoffsaures Diäthylanilin.

Ich erwähnte dieses Salzes als ich von der Bildung der zweiten Base sprach. Es ist auferordentlich löslich und gleicht in jeder Beziehung der entsprechenden Aethylanilinverbindung.

Die Brombestimmung gab folgende Resultate :

0,4277 Grm. Salz gaben 0,3490 Grm. Bromsilber.

Im Folgenden stelle ich die gefundenen Procente Bromwasserstoffsäure mit den theoretischen Werthen der Formel :

$$C_{20}\ H_{15}\ N,\ H\ Br,$$

zusammen.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Diäthylanilin	149	64,78	—
1 „ Bromwasserstoffsäure	81	35,22	35,14
1 „ bromwasserstoffs. Diäthylanilin	230	100,00.	

Beim gelinden Erwärmen schmilzt das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin und sublimirt wie das entsprechende Anilin- und Aethylanilinsalz. Beim raschen Erhitzen verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in ein farbloses Oel, welches überdestillirt und aus einer Mischung gleicher Aequivalente Bromäthyl und Aethylanilin besteht.

Nur eine kleine Menge des Salzes entgeht dieser Zersetzung und condensirt sich nach vollendeter Operation in Gestalt eines silberglänzenden Krystallnetzes, welches sich an den Wänden der Retorte anlegt.

Bei der Destillation erhalten wir also wieder die Bestandtheile, aus denen sich das Salz ursprünglich bildete und welche sich, wenn man sie längere Zeit in Berührung liefse, wieder in bromwasserstoffsaures Diäthylanilin verwandeln würden. Dieses eigenthümliche Verhalten des bromwasserstoffsauren — und wahrscheinlich aller Salze der äthylirten Aniline — gestattet uns, die verschiedenen Aethyläquivalente aus dem System in

derselben Weise herauszuziehen, wie sie hineingeschoben wurden.

Im Anfange meiner Bekanntschaft mit dem Diäthylanilin, zu einer Zeit, wo ich bereits wufste, dafs sich das bromwasserstoffsaure Aethylanilin durch die Einwirkung der Wärme wieder in Anilin und Bromäthyl verwandelt, gab ich mich für einen Augenblick der Hoffnung hin, das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_{20}\,H_{15}\,N,\,H\,Br}_{\text{Bromwasserstoffsaures Diäthylanilin.}} = \underbrace{C_{12}\,H_{7}\,N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_{8}\,H_{9}\,Br}_{\text{Brombutyl.}}$$

sich spalten zu sehen und auf diese Weise eine Brücke von der Aethyl- nach der Butylreihe zu gewinnen. Allein die Verwirklichung dieses Ueberganges ist einem Glücklicheren vorbehalten.

Biäthylanilin - Platinchlorid.

Dieses Salz gleicht der entsprechenden Aethylanilinverbindung. Es scheidet sich auf Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin in Form eines braungelben Oeles aus, welches alsbald zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Beim Vermischen mäfsig verdünnter Lösungen setzen sich nach einiger Zeit gelbe, kreuzförmig vereinte Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel weniger löslich in Wasser und Alkohol als das Aethylanilinsalz.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

*) I. 0,1715 Grm. Platinsalz gaben 0,2125 Grm. Kohlensäure und 0,0700 Grm. Wasser.

*) II. 0,1848 Grm. Platinsalz gaben 0,0513 Grm. Platin.

---

*) Analyse I. und II. wurden mit einer aus Alkohol unkrystallisirten Probe angestellt.

III. 0,5361 Grm. Platinsalz gaben 0,1476 Grm. Platin.
IV. 0,5550 Grm. Platinsalz gaben 0,1533 Grm. Platin.

	Versuchsprocente			
	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	33,78	—	—	—
Wasserstoff	4,53	—	—	—
Platin	—	27,76	27,53	27,62.

Die Formel :

$$C_{20}\,H_{15}\,N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$$

verlangt die folgenden Werthe, welche ich mit dem Mittel der Versuchszahlen zusammenstelle :

			Theorie		Mittel der Versuche
20	Aeq.	Kohlenstoff	120,00	33,78	33,78
16	„	Wasserstoff	16,00	4,54	4,53
1	„	Stickstoff	14,00	3,91	—
3	„	Chlor	106,50	29,99	—
1	„	Platin	98,68	27,78	27,66
1	„	Platinsalz	355,18	100,00.	

Die übrigen Salze des Diäthylanilins habe ich nicht genauer untersucht, sie gleichen sehr den entsprechenden Aethylanilinsalzen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Diäthylanilin.

Wenn uns die vorstehenden Versuche zu dem Schlusse leiten, dafs die Basen Anilin, Aethylanilin und Diäthylanilin aus dem Ammoniak entstanden sind, durch den Austritt seines ganzen Wasserstoffgehaltes, welcher theilweise durch Phenyl theilweise durch Aethyl vertreten ist, so scheint hiermit die Möglichkeit einer weiteren Einwirkung des Bromäthyls auf das Diäthylanilin beinahe ausgeschlossen. Allein es würde ein völliges Abkommen von dem Wege inductiver Forschung gewesen seyn, hätte ich mich nicht bestrebt diese Frage durch directe Versuche zu erledigen.

Zu diesem Ende wurde Diäthylanilin während eines Monats mit Bromäthyl in Berührung gelassen. Die Mischung hatte sich nach Verlauf dieser Zeit äufserlich nicht verändert, als sie aber mit Wasser behandelt wurde zeigte sich, dafs eine kleine Menge bromwasserstoffsaures Salz entstanden war, welches in Wasser aufgenommen, von der obigen Flüssigkeit getrennt und mit Kali versetzt eine ölige Base ausschied. Da die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute für eine nähere Untersuchung viel zu gering war, so digerirte ich ein ähnliches Gemenge einige Tage lang in zugeschmolzenen Röhren bei der Siedhitze des Wassers. Ich war erstaunt alsbald die Ausscheidung einer gelben Schichte in dem unteren Theile der Röhre zu beobachten, welche allmälig bis zum fünften Theile der ganzen Flüssigkeitssäule anwuchs und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Beim Abbrechen der Spitze zeigte sich kein überwiegender Druck von Innen nach Aufsen. Nachdem das überschüssige Bromäthyl abdestillirt worden war, mischte ich die rückständige Flüssigkeit mit Wasser, welches ein bromwasserstoffsaures Salz aufnahm, während ein Oel oben aufschwamm, welches sich völlig basisch erwies. Dieses Oel (A) wurde durch Destillation entfernt, worauf Kalilauge aus der rückständigen Flüssigkeit ein zweites basisches Oel (B) ausschied, welches durch Destillation von dem gebildeten Bromkalium getrennt ward. Beide Oele wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Platinchlorid gemischt, worauf sich zwei prachtvolle Platinsalze niederschlugen, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben :

A. 0,5626 Grm. Platinsalz gaben 0,1559 Grm. Platin.

B. 0,5384 Grm. Platinsalz gaben 0,1495 Grm. Platin.

	Versuchsprocente		Theoretische Procente im Diäthylanilinsalz
	A.	B.	
Platin	27,70	27,76	27,78.

Diese Bestimmungen lassen keinen Zweifel über die Natur der analysirten Verbindungen. Beide Salze enthielten offenbar unverändertes Diäthylanilin und es warf sich nunmehr nur noch die Frage auf, in welcher Weise die Bildung eines bromwasserstoffsauren Salzes vor sich gegangen sey. Es war nicht unmöglich, dafs die beiden Verbindungen, obwohl sie getrocknet worden waren, nichtsdestoweniger noch eine kleine Menge Wassers enthalten mochten, dessen Gegenwart hinreichend gewesen war, die gleichzeitige Bildung von Alkohol und Bromwasserstoffsäure zu veranlassen.

$$\underbrace{C_4\ H_5\ Br}_{\text{Bromäthyl.}} + 2\ HO = \underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}} + H\ Br$$

Ich trug defshalb Sorge, die Flüssigkeiten in absolut trockenem Zustande mit einander in Berührung zu bringen; sie wurden defshalb einige Zeit über Aetzbaryt stehen gelassen und alsdann nochmals rectificirt. Die Mischung wurde hierauf in eine Röhre eingeschmolzen und mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die Mischung blieb diefsmal vollkommen klar, allein nichtsdestoweniger, als nach dem Oeffnen der Röhre die Flüssigkeit mit Wasser behandelt wurde, zeigte sich's, dafs sich eine allerdings sehr kleine Menge bromwasserstoffsaures Salz gebildet hatte. Die rückständige Base wurde nach der Entfernung des Bromäthyls in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde ohne Schwierigkeit als das Platinsalz des Diäthylanilins erkannt. — Die Quantität des gebildeten Salzes war zu gering, als dafs ich die Natur der darin enthaltenen Base hätte mit Sicherheit ermitteln können.

Die obigen Versuche haben also zu keinem definitiven Resultate geführt, und obwohl die aus theoretischen Gründen wahrscheinliche Annahme, dafs das Diäthylanilin sich nicht höher äthyliren lasse, insofern bestätigt erscheint, dafs wenn überhaupt eine Einwirkung stattfindet, sie nur äufserst langsam von Statten geht und sich immer nur auf einen sehr kleinen Theil

der Base erstreckt, so ist auf der anderen Seite die Bildung eines bromwasserstoffsauren Salzes in keiner Weise erklärt. Ich werde daher weitere Versuche anstellen, um diesen Punkt aufzuklären.

Was nun auch immer das Resultat dieser weiteren Versuche seyn möge, so viel scheint durch die früheren festgestellt, dafs man das Anilin, das Aethylanilin und das Diäthylanilin als eine Reihe von Alkaloïden betrachten kann, welche aus dem Ammoniak durch den successiven Austritt und Ersatz seiner verschiedenen Wasserstoffäquivalente entstehen. Die Bildung des Aethylanilins und Diäthylanilins aus dem Anilin ist auf den vorstehenden Seiten erörtert worden. Der Uebergang des Ammoniaks in Anilin unter dem Einflusse von Phenylverbindungen ist schon früher durch einige Versuche bewiesen worden, welche wir, Herr Laurent und ich, über die Einwirkung des Phenylhydrats auf das Ammoniak bei hoher Temperatur angestellt haben. In dieser Reaction bilden sich kleine, aber unverkennbare Mengen Anilin.

Die Bildung des Anilins, Aethylanilins und Diäthylanilins schien die theoretische Frage, welche hier vorliegt, befriedigend zu erledigen; nichtsdestoweniger war es wünschenswerth, die oben angedeuteten Beziehungen in weiteren Beispielen experimentell zu begründen. Zu dem Ende mufsten verschiedene Abkömmlinge des Anilins in die Untersuchung mit hineingezogen werden, ferner war die Wirkungsweise der homologen Methyl- und Amylverbindungen zu untersuchen, endlich war ich, um diese Studien zu vollenden, genöthigt, die Gruppe der Amidbasen gänzlich zu verlassen, um die Mutterverbindung der ganzen Reihe, das Ammoniak selbst, in seinem Verhalten zu den Alkoholbromüren und Jodüren näher zu prüfen.

Unter den von dem Anilin abstammenden Basen sind einige, welche unter dem Einflusse des Bromäthyls Resultate von besonderem Interesse zu versprechen schienen. Es sind diefs die durch einfache Substitution entstandenen Verbindungen, das Chloranilin, das Dichloranilin und Trichloranilin, die entsprechenden Bromaniline, endlich das Jodanilin und das Nitranilin. Es frug sich, in welcher Weise diese Substanzen, in denen das Anilinatom bereits mehr oder weniger Wasserstoff verloren hat, sich unter dem Einflusse des Bromäthyls verhalten würden? Die Antwort, welche der Versuch lieferte, war unzweideutig und in völligem Einklange mit den Resultaten, welche die Theorie erwarten liefs, obwohl die experimentalen Belege nicht so vollständig und zahlreich sind, als ich wünschte. Diefs mufs in der Schwierigkeit, die derivirten Basen in hinreichender Menge darzustellen, Entschuldigung finden.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Chloranilin.

Eine Lösung von Chloranilin in Bromäthyl, welche man mehrere Tage lang der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt hatte, zeigte äufserlich keine Veränderung. Nachdem aber Wasser zugesetzt und der Ueberschufs von Bromäthyl durch Destillation entfernt worden war, ergab sich, dafs ein bromwasserstoffsaures Salz in Lösung war, auf welchem nur wenige Tropfen unverbundener Base schwammen. Beim Versetzen der Salzlösung mit Kalilauge schied sich alsbald eine ölige Base aus, deren Eigenschaften sich von denen des Chloranilins wesentlich unterschieden. Sie roch auffallend nach Anisöl und blieb bei der Temperatur eines kalten Wintertages flüssig, während das Chloranilin durch sehr grofse Neigung zu krystallisiren ausgezeichnet ist. Die Salze der neuen Base sind viel löslicher als die Chloranilinsalze; ich habe nur das schwefelsaure und oxalsaure Salz im krystallisirten Zustande gesehen. Die Flüssigkeit ist offenbar Aethylchloranilin.

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ Cl \end{matrix} \right\} N.$$

Ich bedaure, dafs ich nicht im Stande war, diese Formel durch eine Analyse zu verificiren. Die geringe Menge Substanz, die ich zur Disposition hatte, schlofs die Möglichkeit der nöthigen Reinigungsoperationen aus, welche der Verbrennung hätten vorausgehen müssen. Ich hatte gehofft, die Zusammensetzung des Aethylchloranilins durch die Bestimmung des Platins im Platinsalze fixiren zu können; unglücklicherweise schied sich dieses Salz in Gestalt eines gelben Oeles aus, das in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Genöthigt, von der directen Analyse des Aethylochloranilins abzustehen, suchte ich auf anderem Wege zur Kenntnifs seiner Zusammensetzung zu gelangen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylochloranilin.

Da ich beobachtet hatte, dafs mit wenigen Ausnahmen die Krystallisationsfähigkeit des Platinsalzes der analysirten Basen mit dem Grade der Aethylirung zunimmt, so unterwarf ich die kleine Menge des noch hypothetischen Aethylochloranilins, nachdem es durch einen heifsen Luftstrom getrocknet worden war, von Neuem der Einwirkung des Bromäthyls. Nach zweitägigem Verweilen im Wasserbade war ein neues bromwasserstoffsaures Salz entstanden, ohne dafs eine Spur unverbundener Base geblieben wäre. Es war kein Zweifel, dafs ein zweites Aethyläquivalent absorbirt worden war. Auf Zusatz von Kali schied sich ein basisches Oel, welches besonders hinsichtlich des Geruches dem vorhergehenden sehr ähnlich war. Da ich bei der Reinigung des Aethylochloranilins durch Destillation mit Wasser, in Folge des hohen Siedepunctes der Base, auf Schwierigkeiten gestofsen war, so wurde die Reindarstellung des Diäthylochloranilins, — denn als solches mufste die neue Base angesehen werden, — mittelst Aether bewerkstelligt. Die ätherische Lösung wurde

mehrmals sorgfältig mit Wasser gewaschen, um anhängendes Kali zu entfernen, und alsdann verdampft. Die Lösung des rückständigen Oeles in Chlorwasserstoffsäure lieferte mit Platinchlorid sogleich einen schönen orangegelben krystallinischen Niederschlag, der nur mit Wasser gewaschen zu werden brauchte, um sich für die Analyse zu eignen. Leider wurde bei der Platinbestimmung ein kleiner Verlust erlitten.

0,2376 Grm. Platinsalz gaben 0,0583 Grm. Platin.

Die Formel :

$$C_{20}\ H_{14}\ Cl\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2,$$

verlangt folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
1	Aeq.	Diäthylochloranilin	183,50	47,09	—
1	„	Chlorwasserstoffsäure	36,50	9,37	—
2	„	Chlor	71,00	18,22	—
1	„	Platin	98,68	25,32	24,53
1	„	Platinsalz	389,68	100,00.	

Das erhaltene Resultat, obwohl von der Theorie mehr abweichend, als diefs bei der Analyse von Platinsalzen in der Regel der Fall ist, scheint jeden Zweifel über die Bildung zweier äthylirter Chloraniline auszuschliefsen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Bromanilin.

Die vollkommene Analogie des Chloranilins und Bromanilins, welche ich in einer früheren Abhandlung *) hervorgehoben habe, zeigt sich auch in dem Verhalten dieses Körpers gegen das Bromäthyl. Das Bromanilin verwandelt sich rasch in bromwasserstoffsaures Aethylobromanilin. Diese Base kann, aufser durch die Analyse, von der entsprechenden Chlorbase nicht unterschieden werden. Das Platinsalz ist ebenfalls ein zähes, ölartiges Liquidum, dessen Beschaffenheit die Analyse verhinderte. Es kann

*) Diese Ann. LIII, 1.

aber nicht bezweifelt werden, dafs der Körper, welcher sich unter diesen Verhältnissen bildet, die Zusammensetzung :

$$C_{16}\ H_{10}\ Br\ N$$

hat. Ich versuchte nicht, diese Verbindung noch weiter zu äthyliren.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Nitranilin.

Das Nitranilin löst sich leicht im Bromäthyl; selbst bei gewöhnlicher Temperatur setzt die Lösung rasch blafsgelbe Krystalle von beträchtlicher Gröfse ab. Bei 100° erfolgt die Bildung derselben noch weit schneller. Auf Zusatz eines Alkali's zur wässerigen Lösung der Krystalle scheidet sich das Aethylonitranilin in Form eines gelbbraunen Oeles aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. In dieser sowohl, als in den übrigen äthylirten Basen sind die Eigenschaften der Mutterverbindung nur wenig beeinträchtigt. Das Aethylonitranilin hat dieselbe gelbe Farbe wie das Nitranilin, welche es mit derselben Leichtigkeit der Haut mittheilt, die aber in den Salzen völlig verschwindet. Diese Salze lösen sich ebenso leicht wie die entsprechenden Nitranilinsalze, wenn nicht noch leichter, und zeigen denselben eigenthümlich süfsen Geschmack. Sie krystallisiren erst, nachdem man ihre Lösung beinahe zur Trockne verdampft. Das Aethylonitranilin löst sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschiefst, die man leicht von den langen verfilzten Nadeln unterscheidet, welche die wässerige Lösung des Nitranilins beim Erkalten absetzt.

Ich habe die Zusammensetzung des Aethylonitranilins durch eine Zahl festzustellen gesucht und zu dem Ende den Platingehalt im Platinsalze bestimmt. Dasselbe bildet sich durch Zusatz von Platinchlorid zu einer sehr concentrirten Lösung der Base in Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung, welche nicht viel freie Säure enthalten sollte, setzt bald blafsgelbe Schuppen ab, welche

mit kaltem Wasser gewaschen werden müssen. Die geringe Menge Salz, welche zu meiner Verfügung stand, möge einen kleinen Verlust in der Analyse entschuldigen.

0,1544 Grm. Aethylonitranilin gaben 0,0405 Grm. Platin.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2,$$

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Aethylonitranilin	166,00	44,60	—
1 „	Chlorwasserstoffsäure	36,50	9,80	—
2 „	Chlor	71,00	19,09	—
1 „	Platin	98,68	26,51	26,23
1 „	Platinsalz	372,18	100,00.	

Das Nitranilin-Platinchlorid enthält 28,66 pC. Platin. Ich habe kein Diäthylonitranilin dargestellt.

Das Verhalten des Chloranilins, Bromanilins und Nitranilins scheint einiges Licht auf die Constitution dieser Substitutionsbasen zu werfen. Die Möglichkeit, 2 Aeq. Aethyl in diese Substanzen einzuführen, zeigt, dafs sie dieselbe Quantität basischen Wasserstoffs — ein Ausdruck, mit welchem ich den Wasserstoff des Ammoniakskeletts bezeichnen möchte — enthalten, wie das Anilin selbst. Hieraus kann man schliefsen, dafs es der Wasserstoff des Phenyls war, welcher durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure vertreten ward, als das normale Anilin in die chlorirte, bromirte oder nitrirte Gattung überging. Dieser Uebergang wurde also durch eine Substitution zweiter Ordnung vermittelt, welche das den ursprünglichen Ammoniakwasserstoff ersetzende Radical betraf, und die fraglichen Verbindungen lassen sich demnach graphisch durch folgende Formeln darstellen :

$$\text{Chloranilin}\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ Cl \end{pmatrix} \end{matrix}\right\}N. \quad \text{Bromanilin}\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ Br \end{pmatrix} \end{matrix}\right\}N. \quad \text{Nitranilin}\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\begin{pmatrix} H_5 \\ NO_4 \end{pmatrix} \end{matrix}\right\}N.$$

Aethylochloranilin $\left\{\begin{array}{ll} & H \\ C_4 & H_5 \\ C_{12} & \begin{pmatrix} H_4 \\ Cl \end{pmatrix} \end{array}\right\} N.$ Aethylobromanilin $\left\{\begin{array}{ll} & H \\ C_4 & H_5 \\ C_{12} & \begin{pmatrix} H_4 \\ Br \end{pmatrix} \end{array}\right\} N.$ Aethylonitranilin $\left\{\begin{array}{ll} & H \\ C_4 & H_5 \\ C_{12} & \begin{pmatrix} H_4 \\ NO_4 \end{pmatrix} \end{array}\right\} N.$

Diäthylochloranilin $\left\{\begin{array}{ll} C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{12} & \begin{pmatrix} H_4 \\ Cl \end{pmatrix} \end{array}\right\} N.$

Diese Betrachtungsweise steht in völligem Einklang mit dem Verhalten der Substitutionsaniline sowohl, als auch der Verbindungen, welche in ähnlicher Weise aus dem Phenylhydrat abstammen. Der Versuch hat gelehrt, dafs sich in dem Anilin 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor, Brom und wahrscheinlich auch durch Untersalpetersäure *) vertreten lassen. In diesen Verbindungen mindern sich die basischen Eigenschaften mit dem successiven Eintritt einer gröfseren Anzahl von Chlor- oder Bromäquivalenten. Im Bromanilin hat sich der alkalische Character, nur wenig geschwächt, erhalten; das Dibromanilin ist bereits eine so schwache Base, dafs es sich durch einfaches Sieden aus seinen Salzlösungen ausscheidet; das Tribromanilin endlich ist eine vollkommen neutrale Verbindung. Wenn wir uns nun erinnern, dafs sich im Bromphenol und Dibromophenol (von M. Cahours durch Destillation der bromirten und dibromirten Salicylsäure erhalten) der ursprüngliche Character des Phenols allmälig verändert und dafs dieser Körper in dem

---

*) Im Augenblick kennen wir nur das Nitranilin, allein es läfst sich kaum zweifeln, dafs man auch die dem Dibromanilin und Trichloranilin entsprechenden Nitroglieder darstellen wird. Die neuen Versuche des Herrn Cahours (Ann. Ch. Phys. [3] XXVII, 439) haben uns mit dem ersten Alkaloïd bekannt gemacht, welches 2 Aeq. Untersalpetersäure enthält :

Anisidin	C_{14}	H_9	$N\ O_2$
Nitranisidin	$C_{14}\left\{\begin{array}{c} H_8 \\ NO_4 \end{array}\right\}$		$N\ O_2$
Dinitranisidin	$C_{14}\left\{\begin{array}{c} H_7 \\ (NO_4)_2 \end{array}\right\}$		$N\ O_2$.

In dieser Reihe fehlt nur noch das Trinitranisidin $C_{14}\left\{\begin{array}{c} H_6 \\ (NO_4)_3 \end{array}\right\} N\ O_2$.

Tribromophenol (Bromophenissäure) zur starken Säure geworden ist, so kann es uns nicht befremden, die stufenweise Entwicklung electronegativer Eigenschaften im Radicale, die Natur eines basischen Systemes afficiren zu sehen, in welchem dieses Radical Wasserstoff vertritt.

Wir haben zwei parallele Körpergruppen, in deren chemischem Character die Umwandlung, welche das beiden gemeinschaftliche Radical durch den Eintritt des Broms erleidet, sich in verschiedener Weise geltend macht.

Phenol :	Phenylamin :
HO, $C_{12}\,H_5\;O$; schwache Säure.	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\,H_5\end{matrix}\right\}$ N; starke Base.
Bromophenol :	Bromophenylamin :
HO, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O$; stärkere Säure.	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$ N; schwächere Base.
Dibromophenol :	Dibromophenylamin :
HO, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O$; noch stärkere Säure.	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\left(\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$ N; noch schwäch. Base.
Tribromophenol (Bromophenissäure) :	Tribromophenylamin :
HO, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_3\end{matrix}\right\}O$; sehr kräftige Säure.	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\left(\begin{matrix}H_2\\Br_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$ N; neutraler Körper.

Das Tribromophenylamin (Tribromanilin) unterscheidet sich seiner Natur nach in keiner Weise von dem Oxamid. Beide Körper lassen sich als Ammoniak betrachten, dessen basischer Character durch den Eintritt eines kräftigen electro-negativen Radicals an die Stelle von Wasserstoff aufgehoben ist. Diese beiden Substanzen zeigen dasselbe Verhalten gegen starke Säuren, sie regeneriren Ammoniak unter Rückbildung, die eine von Bromophenissäure, die andere von Oxalsäure.

Die jetzt folgenden Paragraphen enthalten einen kurzen Bericht über die durch die Einwirkung von Methyl- und Amylverbindungen aus dem Anilin hervorgehenden Basen. Ich habe indessen auf das Studium dieser Substanzen weniger Zeit verwendet, da das Princip in der Bildung der Aethylkörper hinreichend bethätigt erschien.

Einwirkung des Brommethyls und Jodmethyls auf das Anilin. Methylanilin (Methylophenylamin).

Unter dem Einflusse des Brommethyls erleidet das Anilin ähnliche Veränderungen, wie durch die Einwirkung des Bromäthyls. Die Mischung erstarrt rasch zu einer krystallinischen Masse von bromwasserstoffsaurem Methylanilin. Wegen der aufserordentlichen Flüchtigkeit des Brommethyls habe ich auch das Jodmethyl angewendet. Letztere Verbindung wirkt mit bemerkenswerther Heftigkeit auf das Anilin; beim Mischen tritt eine so starke Wärmeentwicklung ein, dafs die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geräth. Mischt man plötzlich, so wird ein Theil der frischgebildeten Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes aus dem Gefäfse geschleudert.

Das aus dem bromwasserstoffsauren oder jodwasserstoffsauren Salz abgeschiedene Methylanilin stellt ein durchsichtiges Oel dar, von eigenthümlichem Geruch, der sich von dem des Anilins unterscheidet. Es siedet bei 192°. In dieser Verbindung haben sich die Eigenschaften des Anilins in höherem Grade erhalten, als in der äthylirten Base; sie erzeugt mit unterchlorigsaurem Kalk die purpurvioletten Wolken, obwohl weniger auffallend, als das Anilin. Die Salze dieser Base sind weniger löslich als die Aethylanilinsalze, sie scheiden sich sogleich im krystallinischen Zustande auf Zusatz der Säuren aus. Das oxalsaure Salz krystallisirt leicht, zersetzt sich aber schnell

unter Rückbildung von Anilin *) und wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung von oxalsaurem Methyloxyd.

Die Zusammensetzung des Methylanilins wird durch folgende Formel ausgedrückt :

$$C_{14}\ H_9\ N = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} N = \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2\ H_3 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} N.$$

Ich habe diese Formel durch die Analyse der Platinsalzes festgestellt. Dieses schlägt sich als ein durchsichtiges Oel nieder, welches sich schnell in blafsgelbe Krystallschuppen verwandelt, die dem entsprechenden Anilinsalz gleichen, sich aber rasch zersetzen. Das Salz, welches in Wasser aufserordentlich löslich ist, mufs schnell gewaschen und alsbald getrocknet werden. Aber selbst, wenn man es mit grofser Sorgfalt dargestellt, so hat es sich in der Regel, noch ehe es zur Verbrennung fertig ist, bereits geschwärzt. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen wird es augenblicklich als schwarze Masse gefällt.

Analyse I. bezieht sich auf ein Salz, dessen Base mit Brommethyl dargestellt worden war. Für Analyse II. war die Base mit Jodmethyl bereitet worden. Probe III., mit der Base erster Bereitung dargestellt, hatte sich theilweise zersetzt und war beinahe ganz schwarz geworden.

I. 0,1018 Grm. Platinsalz gaben 0,0319 Grm. Platin.
II. 0,2467 Grm. Platinsalz gaben 0,0784 Grm. Platin.
III. 0,2065 Grm. Platinsalz gaben 0,0660 Grm. Platin.

Patinprocente		
I.	II.	III.
31,33	31,78	31,96.

*) Das zurückgebildete Anilin wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. 0,7910 Grm. Platinsalz gaben 0,2615 Grm. Platin.

	Theorie	Versuch
Platin	33,05	32,98.

Die Formel :

$$C_{14}\ H_9\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

verlangt folgende Werthe :

	Theorie		Mittel von I. u. II.
1 Aeq. Methylanilin	107,00	34,16	—
1 „ Chlorwasserstoffsäure	36,50	11,65	—
2 „ Chlor	71,00	22,67	—
1 „ Platin	98,68	31,52	31,55
1 „ Platinsalz	313,18	100,00.	

Ich habe nicht versucht, ein Dimethylanilin darzustellen.

Einwirkung des Jodmethyls auf das Aethylanilin.
Methyläthylanilin (Methyläthylophenylamin).

Ich habe nur die Existenz dieser Verbindung durch qualitative Versuche bethätigt. Eine Mischung von Aethylanilin und Jodmethyl beginnt nach zweitägiger Erhitzung im Wasserbade zu krystallisiren. Das Methyläthylanilin gleicht der vorhergehenden Base im Geruch, zeigt aber keine Wirkung mehr auf unterchlorigsauren Kalk. Ich habe diese Verbindung nicht in hinreichender Menge dargestellt, um den Siedepunkt zu nehmen. Die Salze sind aufserordentlich löslich, mit Ausnahme des bromwasserstoffsauren Salzes habe ich kein Salz im krystallisirten Zustand erhalten. Selbst das Platinsalz krystallisirt nicht; es ist aufserordentlich löslich und scheidet sich bei Anwendung concentrirter Lösungen als gelbes Oel aus, welches selbst nach längerem Stehen nicht erstarrt. Diefs hat mich verhindert, die Zusammensetzung dieser Verbindung durch eine Zahl festzustellen.

Es kann aber nicht bezweifelt werden, dafs das Methyläthylanilin durch die Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N = C_{12} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_2 & H_3 \\ C_4 & H_5 \\ C_{12} & H_5 \end{matrix}\right\} N$$

dargestellt wird.

Diese Verbindung bietet ein gewisses Interesse, da in ihr die 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks durch 3 verschiedene Radicale, nämlich durch Methyl, Aethyl und Phenyl vertreten sind. Ich habe indessen eine ähnliche Base bereitet, welche statt Methyl Amyl enthält und deren Eigenschaften eine sicherere Analyse gestatteten.

Einwirkung des Bromamyls auf das Anilin. Amylanilin (Amylophenylamin).

Eine Mischung von Anilin mit überschüssigem Bromamyl, mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, setzt bromwasserstoffsaures Anilin in Krystallen von aufserordentlicher Schönheit ab. Niemals habe ich dieses Salz in gröfseren und schöneren Krystallen erhalten, obgleich ich es während dieser letzten Monate sich in sehr verschiedenen Lösungen habe bilden sehen. Die Mutterlauge dieses Salzes ist eine Mischung von Bromamyl und Amylanilin. Erhitzt man das Anilin mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Bromamyl im Wasserbade, so verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in bromwasserstoffsaures Amylanilin, welches in dem überschüssigen Bromamyl aufgelöst bleibt.

Die Reinigung des ohne Mitwirkung der Wärme gebildeten Amylanilins gelingt einfach durch Trennung des krystallisirten Anilinsalzes und Destillation der rückständigen Mischung, aus welcher das Bromamyl sich lange verflüchtigt hat, ehe die Amylbase überzugehen beginnt. Hat man die Mischung erwärmt, so destillirt man das unzersetzte Bromamyl ohne Weiteres ab und behandelt den Rückstand mit Kali, worauf sich das Amylanilin als Oel ausscheidet.

Die Base wurde auf die gewöhnliche Weise gereinigt und verbrannt; es ergaben sich folgende Resultate :

0,2760 Grm. Oel gaben 0,8161 Grm. Kohlensäure und 0,2560 Grm. Wasser.

Diese Analyse führt zu der Formel:

$$C_{22}H_{17}N = \left.C_{12}\,\right\}\begin{matrix}C_{10}\end{matrix}\begin{matrix}H_6\\H_{11}\end{matrix}\left\}N = \right\}\begin{matrix}\\C_{10}\\C_{12}\end{matrix}\begin{matrix}H\\H_{11}\\H_5\end{matrix}\left\}N,\right.$$

wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

			Theorie		Versuch
22	Aeq.	Kohlenstoff	132	80,98	80,64
17	„	Wasserstoff	17	10,42	10,30
1	„	Stickstoff	14	8,60	—
1	„	Amylanilin	163	100,00.	

Das Amylanilin ist eine farblose Flüssigkeit und besitzt die hauptsächlichen Eigenschaften, welche diese Gruppe von Basen characterisirt. Es zeichnet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, durch einen eigenthümlichen, sehr angenehmen Rosengeruch aus, eine ziemlich seltene Eigenschaft bei Amylverbindungen. Die Base verleugnet indessen ihren Ursprung nicht, denn beim Erhitzen kommt der widerliche Geruch des Fuselalkohols in ungeschwächtem Grade zum Vorschein. Das Amylanilin siedet constant bei 258° oder $54 = 3 \times 18°$ höher als das Aethylanilin. Dieser Siedpunkt ist charakteristisch, insofern die Gruppe Amyl den Siedpunkt des Anilins um 44° höher erhebt, als der Eintritt von 2 Aeq. Aethyl, deren Gewicht von dem eines Amyläquivalentes nur wenig verschieden ist.

Die Amylbase bildet schöne, ziemlich unlösliche Salze mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure und mit Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Wasser bilden diese Salze eine Oelschicht, welche auf der Oberfläche des Wassers schwimmt und beim Erkalten nur langsam wieder erstarrt; sie besitzen den eigenthümlichen Fettglanz, welcher die krystallinischen Amylverbindungen characterisirt. Das Platinsalz wird als gelbe Masse von salbenartiger Consistenz niedergeschlagen, welche nur langsam und gewöhn-

lich erst, nachdem bereits ein Theil zersetzt ist, krystallisirt. Aus diesem Grunde habe ich diese Verbindung nicht analysirt.

Einwirkung des Bromamyls auf das Amylamin. Diamylanilin (Diamylophenylamin).

Eine Mischung von Amylanilin und Bromamyl erstarrt nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade. Das neue basische Product, aus dem bromwasserstoffsauren Salze abgeschieden und auf die gewöhnliche Weise gereinigt, gleicht der vorhergehenden Base besonders hinsichtlich des Geruchs. Die Salze des Diamylamins sind so unlöslich in Wasser, dafs man auf den ersten Blick die basische Natur dieser Verbindung bezweifeln möchte; das Oel scheint in der That sowohl in Chlorwasserstoffsäure als auch in Schwefelsäure vollkommen unlöslich zu seyn. Allein die auf dem Wasser schwimmende Oelschichte enthält die Salze selbst und erstarrte nach einiger Zeit zu einer fettglänzenden Masse von Krystallen.

Die Zusammensetzung des Diamylamins wird durch folgende Formel dargestellt :

$$C_{32}\ H_{27}\ N = C_{12}\left\{\begin{matrix} & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \\ C_{10} & H_{11}\end{matrix}\right\}N = \left\{\begin{matrix}C_{10} & H_{11} \\ C_{10} & H_{11} \\ C_{12} & H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Dieser Ausdruck wurde durch die Analyse des Platinsalzes bestimmt, welches als gelbes Oel beim Vermischen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid gefällt wird. Es erstarrt schnell zur ziegelrothen Krystallmasse. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen erhält man sogleich Krystalle.

I. 0,3015 Grm. Platinsalz gaben 0,4820 Grm. Kohlensäure und 0,1765 Grm. Wasser.

II. 0,2550 Grm. Platinsalz gaben 0,0572 Grm. Platin.

III. 0,4750 Grm. Platinsalz gaben 0,1061 Grm. Platin.

	Procente		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,60	—	—
Wasserstoff	6,50	—	—
Platin	—	22,43	22,34.

Die Formel :

$$C_{32}\ H_{27}\ N,\ H\ Cl,\ PtCl_2$$

entspricht folgenden Werthen :

		Theorie		Versuch
32 Aeq.	Kohlenstoff	192,00	43,71	43,60
28 „	Wasserstoff	28,00	6,37	6,50
1 „	Stickstoff	14,00	3,19	—
3 „	Chlor	106,50	24,25	—
1 „	Platin	98,68	22,47	22,38
1 „	Platinsalz	439,18	100,00.	

Das Diamylanilin siedet zwischen 275° und 280°; der kleine Maſsstab, in dem ich zu arbeiten hatte, verhinderte mich den Siedpunkt genauer auszumitteln. Bemerkenswerth ist, wie wenig der Siedpunkt durch den Eintritt des zweiten Amyläquivalentes erhöht wird, verglichen mit der Steigerung, welche das erste Aequivalent hervorbrachte. Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei den Aethylanilinen.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Amylanilin und des Bromamyls auf das Aethylanilin.
Amyläthylanilin (Amyläthylophenylamin).

Es war jetzt nur noch eine Base zu analysiren, in welcher die 3 Aeq. Ammoniak-Wasserstoff durch 3 verschiedene Radicale vertreten wären. In dem Amyläthylanilin fand ich eine Verbindung von ähnlicher Construction, wie das Methyläthylanilin und von Eigenschaften, welche genauer analytischer Bestimmung keine Schwierigkeiten entgegenstellten.

Das Amyläthylanilin bildet sich leicht durch die Einwirkung

von Bromäthyl auf das Amylanilin. Nach zweitägigem Verweilen der Mischung im Wasserbade, erwiefs sich die Umwandlung vollständig. Auf die gewöhnliche Weise gereinigt, stellt das Amyläthylanilin ein farbloses Oel dar, welches bei 262°, also nur 4° höher siedet, als das Amylanilin. Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung verweise ich auf das bei der Beschreibung der Amylbasen Gesagte. Die Base bildet schön-krystallisirte Salze mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. Das Platinsalz schlägt sich als orangegelbes harzartiges Fluidum nieder, welches rasch krystallisirt. Dieses Salz schmilzt bei 100°; die Analyse desselben fixirte ohne Schwierigkeit die Zusammensetzung der Base, welche durch folgende Formel dargestellt wird :

$$C_{26}\ H_{21}\ N = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix} \right\} N = \left\{ \begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix} \right\} N.$$

I. 0,2893 Grm. Platinsalz gaben 0,4137 Grm. Kohlensäure und 0,1495 Grm. Wasser.

II. 0,2647 Grm. Platinsalz gaben 0,0652 Grm. Platin.

III. 0,2510 Grm. Platinsalz gaben 0,0619 Grm. Platin.

	Procente		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,00	—	—
Wasserstoff	5,70	—	—
Platin	—	24,63	24,66.

Die Formel :

$$C_{26}\ H_{21}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

verlangt folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
26	Aeq.	Kohlenstoff	156,00	39,27	39,00
22	„	Wasserstoff	22,00	5,54	5,70
1	„	Stickstoff	14,00	3,53	—
3	„	Chlor	106,50	26,81	—
1	„	Platin	98,68	24,84	24,64
1	„	Platinsalz	397,18	100,00.	

Eine Substanz von derselben Zusammensetzung wird durch die Einwirkung des Bromamyls auf das Aethylanilin erhalten. Ich wurde zur Darstellung dieses Körpers durch einige Betrachtungen veranlafst, welche sich mir auf einem andern Gebiete dieser Untersuchung aufgedrängt hatten. Ich war begierig zu erfahren, ob die verschiedenen Wasserstoffäquivalente im Ammoniak gleichen Werth besäfsen, oder in andern Worten, ob es gleichgültig sey, welches der Wasserstoffäquivalente eliminirt und vertreten würde. Nehmen wir an, dafs bei dem Uebergang des Ammoniaks :

$$\left.\begin{matrix} a\ H \\ b\ H \\ c\ H \end{matrix}\right\} N$$

in Anilin, der a Wasserstoff durch Phenyl vertreten wird, so warf sich die Frage auf, ob sich dieselbe Verbindung bilden würde, wenn man b und c entweder durch Aethyl und Amyl, oder umgekehrt durch Amyl und Aethyl ersetzte.

Zu dem Ende habe ich die Eigenschaften des Amyläthylanilins, mit welchem Namen ich die durch die Einwirkung des Bromäthyls auf das Amylanilin entstehende Base bezeichne, mit denen des Aethylamylanilins, durch die Wirkung des Bromamyls auf das Aethylanilin entstanden, aufs Sorgfältigste verglichen; und finde, dafs sich diese beiden Substanzen in jeder Beziehung vollkommen identisch erweisen.

Einen letzten und entscheidenden Beweis schien das Verhalten der Salze dieser beiden Substanzen unter dem Einflusse der Wärme zu liefern. Zu dem Ende wurden die bromwasserstoffsauren Salze dargestellt. Bei der Destillation spalteten sich beide in Bromamyl und Aethylanilin; ich schliefse demnach, dafs die Einwirkung des Bromäthyls auf Amylanilin und des Bromamyls auf Aethylanilin die Bildung *einer und derselben Base* veranlafst.

Einwirkung des Bromäthyls auf das Ammoniak.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche konnten nur wenige Zweifel über das Verhalten lassen, welches das Ammoniak, in ähnlicher Weise der Einwirkung des Bromäthyls ausgesetzt, darbieten würde. Ich war berechtigt in dieser Reaction die stufenweise Bildung dreier Alkaloïde zu erwarten, von dem Ammoniak durch Substitution von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Aethyläquivalenten abstammend.

Der Versuch hat dieser Erwartung in befriedigendster Weise entsprochen. In dem Folgenden beabsichtige ich nur einen Umrifs des Verfahrens und eine kurze Beschreibung der erhaltenen Substanzen, sowie einige characteristische Zahlen mitzutheilen, welche die Zusammensetzung der neuen Basen über jeden Zweifel stellen. Ich hoffe bald mehr über diese Körper im Einzelnen, sowie auch über die analogen Glieder der Methyl- und Amylreihe berichten zu können.

Bildung der Aethylamins (Aethylammoniak).

Das Bromäthyl wirkt in der Kälte nur langsam auf eine wässerige Ammoniaklösung ein. Nach Verlauf von einer Woche oder von zehn Tagen hat sich jedoch in der Regel eine beträchtliche Menge bromwasserstoffsauren Salzes gebildet. Dieses Salz ist ein Gemenge der Bromwasserstoffsäureverbindungen des Ammoniaks und des Aethylamins, der Base, welche von Wurtz gelegentlich seiner Untersuchung des Cyansäureäthers entdeckt wurde. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung läfst sich leicht nachweisen; man braucht nur den Ueberschufs des Bromäthyls abzudestilliren, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und mit Kalilauge zu erwärmen; sogleich entwickelt sich ein stark alkalisches Gas, welches mit der blafsblauen Flamme verbrennt, welche das Aethylamin auszeichnet.

Wendet man statt der wässerigen eine Alkohollösung von Ammoniak an, so vollendet sich die Zersetzung in kürzerer Zeit. Nach vier und zwanzig Stunden hat sich ein reichlicher Absatz von Bromammonium gebildet, während die Mutterlauge bromwasserstoffsaures und freies Aethylamin enthält.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Ammoniak läfst sich beträchtlich beschleunigen, wenn man bei höherer Temperatur z. B. beim Siedpunkt des Wassers arbeitet. Concentrirtes Ammoniak wurde mit einem Ueberschufs von Bromäthyl in Verbrennungsröhren von 2 bis 3 Fufs Länge, die man vor der Lampe zugeschmolzen hatte, im Wasserbade erwärmt. Die Röhren waren etwa bis zur Hälfte unter Wasser. Das Bromäthyl gerieth alsbald in lebhaftes Sieden, strich als Dampf durch die darüberstehende Ammoniaksäule und fiel, in dem kälteren Theil der Röhre verdichtet, in Tropfen wieder zurück, um von neuem denselben Lauf zu beginnen. Während dieses Kreislaufs verminderte sich das Volum des Bromäthyls zusehends; die Operation wurde als beendet angesehen, sobald halbstündiges Sieden keine beträchtliche Volumveränderung mehr hervorbrachte. Beim Oeffnen der Röhre erwies sich die Flüssigkeit neutral oder selbst von saurer Reaction; sie enthielt nun bromwasserstoffsaures Aethylamin, aus welchem die Base, mit allen ihr von Wurtz beigelegten Eigenschaften abgeschieden wurde. Ich habe der characteristischen Beschreibung dieses ausgezeichneten Chemikers kein Wort hinzuzufügen und gebe hier nur noch die Platinbestimmung in einem Platinsalze, welches mit dem auf diesem Wege erhaltenen Aethylamin dargestellt worden war.

0,2521 Grm. Platinsalz gaben 0,0992 Grm. Platin.

Die Formel :

$$C_4\ H_7\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

verlangt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Aethylamin	45,00	17,91	—
1 „ Chlorwasserstoffsäure	36,50	14,55	—
2 „ Chlor	70,00	28,24	—
1 „ Platin	98,68	39,30	39,34
1 „ Platinsalz	260,18	100,00.	

Die Bildung des Aethylamins in dieser Reaction ist der Erzeugung des Aethylanilins vollkommen analog.

$$H_3 N, C_4 H_5 Br = C_4 H_7 N, H Br.$$

Bildung des Diäthylamins (Diäthylammoniak).

Behandelt man eine wässerige Lösung von Aethylamin in ähnlicher Weise mit einem Ueberschusse von Bromäthyl, so werden vollkommen analoge Erscheinungen beobachtet. Die Reaction erfolgt aber viel leichter und ist in wenigen Stunden vollendet. Die wässerige Lösung nimmt eine hellgelbe Färbung an und setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab, welche das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base sind, für welche ich den Namen Diäthylamin oder Diäthylammoniak vorschlage. Diese Base läfst sich aus dem Salze ohne Schwierigkeit durch Destillation mit Kali abscheiden und geht in Gestalt einer flüchtigen, brennbaren Flüssigkeit über, welche sich in Wasser mit grofser Leichtigkeit löst und eine stark alkalische Reaction zeigt. Die chlorwasserstoffsaure Lösung dieses Körpers giebt mit Platinchlorid ein ziemlich lösliches Platinsalz, welches in orangerothen Körnern anschiefst, die man leicht von den viel gelberen Blättern des entsprechenden Aethylaminsalzes unterscheidet.

Die Analyse des Platinsalzes zeigte, dafs das Diäthylamin sich als Ammoniak betrachten läfst, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl vertreten sind.

0,2250 Grm. Platinsalz gaben 0,1430 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

0,3413 Grm. Platinsalz gaben 0,1210 Grm. Platin.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel :

$$C_8\ H_{11}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2,$$

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

			Theorie		Versuch
8	Aeq.	Kohlenstoff	48,00	17,19	17,33
12	„	Wasserstoff	12,00	4,30	4,39
1	„	Stickstoff	14,00	5,03	—
3	„	Chlor	106,50	38,14	—
1	„	Platin	98,68	35,34	35,45
1	„	Platinsalz	279,18	100,00.	

Die vorstehende Analyse führt zu der Formel für das Diäthylamin :

$$C_8\,H_{11}\,N = \left.\begin{matrix} H \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\}\ N.$$

Bildung des Triäthylamins (Triäthylammoniak).

Dieser Körper entsteht aus dem Diäthylamin gerade so, wie letzteres aus dem Aethylamin; allein im Gegensatz zu dem bei der Bildung des Diäthylanilins beobachteten Verhalten beschleunigt sich die Action im Verhältniſs als die Aethylirung fortschreitet. Eine Mischung von concentrirter Diäthylaminlösung mit Bromäthyl erstarrt nach ganz kurzem Sieden zu einer Masse schöner faseriger, oft zolllanger Krystalle, welche dem sublimirten Salmiak gleichen, und das bromwasserstoffsaure Salz einer dritten Base darstellen, für welche ich den Namen Triäthylamin oder Triäthylammoniak vorschlage. Auf Zusatz von Kali zu dem Salze scheidet sich das Alkaloïd als leichte farblose, stark alkalische Flüssigkeit aus, welche noch immer sehr flüchtig und brennbar ist, aber beide Eigenschaften in geringerem Grade besitzt als die vorhergehende Base.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers festzustellen, wurde das Platinsalz der Analyse unterworfen. Dieſs ist eines

der schönsten Salze, die ich jemals gesehen habe. Aufserordentlich löslich in Wasser, schiefst es beim Erkalten höchst concentrirter Lösungen in prachtvollen morgenrothen, rhombischen Krystallen an, welche selbst aus sehr geringen Mengen von Flüssigkeit von beträchtlicher Gröfse (¼ Zoll im Durchmesser) und seltner Regelmäfsigkeit erhalten werden. Die Analyse dieses Salzes, welches bei 100° zu schmelzen beginnt, zeigt, dafs sich das Triäthylamin als Ammoniak betrachten läfst, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl vertreten sind.

I. 0,5950 Grm. Platinsalz gaben 0,5110 Grm. Kohlensäure und 0,2800 Grm. Wasser.

II. 0,1860 Grm. Platinsalz gaben 0,0595 Grm. Platin.

III. 0,5230 Grm. Platinsalz gaben 0,1679 Grm. Platin.

	Procente		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	23,42	—	—
Wasserstoff	5,22	—	—
Platin	—	31,99	32,10.

Die Formel :

$$C_{12}\ H_{15}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

verlangt folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
12	Aeq.	Kohlenstoff	72,00	23,43	23,42
16	„	Wasserstoff	16,00	5,20	5,22
1	„	Stickstoff	14,00	4,54	—
3	„	Chlor	106,50	34,71	—
1	„	Platin	98,68	32,12	32,04
1	„	Platinsalz	307,18	100,00.	

Diese Zahlen sind hinreichend um die Formel :

$$C_{12}\ H_{15}\ N = \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N,$$

festzustellen.

Obwohl, nach dem was ich beim Diäthylanilin beobachtet hatte, nur wenig geneigt, eine weitere Einwirkung des Bromäthyls auf das Triäthylamin zu erwarten, hielt ich es doch, in der Hoffnung, dafs diese Reihe entschiedene Resultate liefern würde, für wichtig genug, nochmals an den Versuch zu appelliren. Eine Mischung von wässeriger Triäthylaminlösung mit Bromäthyl, in einer Röhre eingeschlossen, erstarrte nach zweistündigem Sieden. Die gebildeten Krystalle hatten das faserige Ansehen des bromwasserstoffsauren Triäthylamins, allein neben den transparenten Prismen erschienen undurchsichtige körnige Krystalle. Um eine bestimmtere Ansicht zu gewinnen, wurde der Ueberschufs von Bromäthyl verflüchtigt und der Rückstand mit Kali destillirt. Die auf diese Weise erhaltene Base wurde in ein Platinsalz verwandelt und als solches verbrannt.

0,1040 Grm. Platinsalz gaben 0,0334 Grm.

	Theorie	Versuch
Platinprocente eines Triäthylaminsalzes	32,12	32,11.

Diesem Versuch zufolge, war die Base, welche bei der Destillation mit Kali übergegangen war, reines Triäthylamin. Das Auftreten der undurchsichtigen Krystallkörner zeigt jedoch, dafs sich in dieser Reaction noch ein zweiter Körper bildet, dessen sorgfältiges Studium zum klaren Verständnifs dieses Processes unumgänglich nothwendig ist. Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Ammoniak bedingt demnach die Bildung der folgenden Reihe von Körpern.

Ammoniak $H_3\ N = \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N.$

Aethylamin (Aethylammoniak) $C_4\ H_7\ N = \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} N.$

Diäthylamin (Diäthylammoniak) $C_8 H_{11} N = \left.\begin{matrix} H \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Triäthylamin (Triäthylammoniak) $C_{12} H_{15} N = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Es kann keinen Augenblick bezweifelt werden, dafs sich dieselben Verbindungen in der Methyl- und Amylreihe wiederholen werden. Die ersten Glieder dieser verschiedenen Gruppen sind in der That bereits durch die schönen Untersuchungen von Wurtz bekannt. Auch darf man erwarten, dafs der Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff, welche, wie man weifs, in ihrem Verhalten dem Ammoniak bis zu einem gewissen Grade ähnlich sind, unter dem Einflusse der Chlorüre, Bromüre oder Jodüre der Alkoholradicale, ähnliche Reihen arsen- und phosphorhaltiger Basen liefern werden. Die höchst interessanten Körper, welche Paul Thenard entdeckt hat, scheinen diese Erwartung, wenigstens was die Phosphorgruppe anlangt, bis zur Gewifsheit zu erheben. Seine merkwürdige Phosphorbase

$$C_6 H_9 P$$

entspricht in der Phosphor-Methylreihe offenbar dem Triäthylamin.

Auf den vorstehenden Seiten sind nur die Zusammensetzung und die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungen betrachtet worden. Zur Vervollständigung ihrer Geschichte mufs ihr Verhalten zu andern Körper einer sorgfältigen Prüfung unterworfen werden. Das Studium der Imid- und Nitrilbasen — um mich dieses conventionellen Ausdrucks zu bedienen — wird in dieser Beziehung von besonderem Interesse seyn, da uns die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über das Anilin, Methylamin und Aethylamin mit dem Character der Amidbasen bereits ziemlich vertraut gemacht haben. Obwohl alle diese Substanzen im Allgemeinen grofse Aehnlichkeit zeigen, so wird sich nichtsdestoweniger im

Einzelnen eine beträchtliche Verschiedenheit herausstellen, eine Verschiedenheit, welche nicht fehlen wird in der aus vorstehender Untersuchung hervortretenden theoretischen Auffassung sich abzuspiegeln und in manchen Fällen sich anticipiren zu lassen. Obwohl der Gefahr nicht unkundig, welche dem Forscher droht, sobald er über die Auslegung wohl constatirter Thatsachen hinausgeht, kann ich mir kaum versagen, mich schon jetzt einigen Speculationen über das wahrscheinliche Verhalten dieser Alkaloïde hinzugeben. In einer früheren Abhandlung *) habe ich angedeutet, dafs die Methoden, welche den Uebergang der Ammoniaksalze in Nitrile vermitteln, auf die Anilinsalze angewendet, ohne Erfolg sind, während der Versuch gezeigt hat, dafs letztere ohne Schwierigkeit die den Amiden, Amidsäuren und Imiden analogen Verbindungen hervorbringen. Dieses Resultat ist vollkommen verständlich, wenn wir das Anilin im Lichte einer Amidbase betrachten. In derselben Weise wird sich höchst wahrscheinlich herausstellen, dafs die Imidbasen, z. B. das Aethylanilin und Diäthylamin, obwohl noch immer fähig Amide und Amidsäuren zu erzeugen, nicht länger mehr im Stande seyn werden, Verbindungen hervorzubringen, welche den Imiden der Ammoniakreihe entsprechen. In den Nitrilbasen endlich, z. B. dem Diäthylanilin und Triäthylamin, wird sich die Fähigkeit, Abkömmlinge durch Wasserelimination zu liefern, wahrscheinlich auf die Bildung von Amidsäuren beschränken, vielleicht aber auch gänzlich erloschen seyn.

Beziehungen zwischen den aus dem Anilin und Ammoniak abgeleiteten Basen und andern Alkaloïden.

Es ist unmöglich die Geschichte dieser Verbindungen zu verlassen, ohne auf einige bemerkenswerthe Bezüge hinzuweisen, welche diese Substanzen mit andern Körpern von analogen

*) Diese Annal. Bd. LXXIV, S. 38.

Eigenschaften darbieten, auf deren Constitution die vorstehende Untersuchung Licht zu werfen scheint. Die aus dem Anilin abgeleiteten Basen, in Formeln ausgedrückt, die jede besondere Ansicht über die Ordnungsweise der Elemente ausschliefst, lassen sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammenfassen :

Anilin	$C_{12}\ H_7\ N$		
Methylanilin	$C_{14}\ H_9\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$C_2\ H_2$
Aethylanilin	$C_{16}\ H_{11}\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$2\ C_2\ H_2$
Methyläthylanilin	$C_{18}\ H_{13}\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$3\ C_2\ H_2$
Diäthylanilin	$C_{20}\ H_{15}\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$4\ C_2\ H_2$
Amylanilin	$C_{22}\ H_{17}\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$5\ C_2\ H_2$
Aethylamylanilin	$C_{26}\ H_{21}\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$7\ C_2\ H_2$
Diamylanilin	$C_{32}\ H_{27}\ N$	$= C_{12}\ H_7\ N +$	$10\ C_2\ H_2$.

Diese Tafel zeigt, dafs die fraglichen Alkaloïde sich durch n $C_2\ H_2$, die Elementardifferenz der verschiedenen Alkohole und ihrer Abkömmlinge von einander unterscheiden; die Reihe steigt, wie man sieht, regelmäfsig bis zu dem Glied $C_{12}\ H_7\ N + 5\ C_2\ H_2$, worauf eine Lücke folgt, indem die Verbindung $C_{12}\ H_7\ N + 6\ C_2\ H_2$ fehlt. Aufserdem werden noch die Glieder $C_{12}\ H_7\ N + 8\ C_2\ H_2$ und $C_{12}\ H_7\ N + 9\ C_2\ H_2$ vermifst. Die erste Lücke liefse sich leicht ausfüllen, indem man das Amylamin der Einwirkung des Jodmethyls preis gäbe. Die andern beiden fehlenden Glieder kann man nicht eher erreichen, als bis einige der unbekannten Alkohole aufgefunden sind.

Wenn man diese Formeln genauer betrachtet, so ergiebt sich, dafs sie mit denen einiger bereits bekannten Basen coincidiren. Die Chemiker kennen die schöne Reaction, durch welche Zinin das Anilin mit dem Benzol verband.

$C_{12}\ H_6$	$C_{12}\ H_5\ N\ O_4$	$C_{12}\ H_7\ N$
Benzol.	Nitrobenzol.	Anilin.

Forschungen in den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie angestellt, haben uns allmälig eine Reihe von

Kohlenwasserstoffen geliefert, welche sich von dem Benzol nur durch n C_2 H_2 unterscheiden und jedes Glied hat bei der Behandlung mit Salpetersäure und darauf folgender Einwirkung von Reductionsmitteln die Bildung einer correspondirenden Base vermittelt. Wir sind bereits im Besitze von folgenden Reihen:

Benzol	C_{12} H_6	
Toluol	C_{14} H_8	$= C_{12}$ H_6 $+$ C_2 H_2
Xylol	C_{16} H_{10}	$= C_{12}$ H_6 $+ 2$ C_2 H_2
Cumol	C_{18} H_{12}	$= C_{12}$ H_6 $+ 3$ C_2 H_2
Cymol	C_{20} H_{14}	$= C_{12}$ H_6 $+ 4$ C_2 H_2
Anilin	C_{12} H_7 N	
Toluidin	C_{14} H_9 N	$= C_{12}$ H_7 N $+$ C_2 H_2
Xylidin *)	C_{16} H_{11} N	$= C_{12}$ H_7 N $+ 2$ C_2 H_2
Cumidin **)	C_{18} H_{13} N	$= C_{12}$ H_7 N $+ 3$ C_2 H_2
Cymidin ***)	C_{20} H_{15} N	$= C_{12}$ H_7 N $+ 4$ C_2 H_2.

Vergleichen wir die Formeln dieser letzten Verbindungen mit denen, welche die aus dem Anilin durch Einwirkung von Aethyl- und Methylverbindungen abgeleiteten Körper repräsentiren, so stellt sich eine vollkommene Uebereinstimmung heraus. Das Toluidin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Methylanilin; das Xylidin, Cumidin und Cymidin werden durch dieselben Formeln ausgedrückt, wie das Aethylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin. Es warf sich die Frage auf, sind diese

*) Unveröffentlichte Untersuchungen von Cahours. Dieser unermüdliche Chemiker hat neuerdings den lang vermifsten Kohlenwasserstoff:

$$C_{16}\ H_{10}$$

unter den Destillationsproducten des Holzes aufgefunden. Er verhält sich wie das Benzol und dessen Genossen. Er geht auf die gewöhnliche Weise in Nitroxylol und Xylidin über.

**) Ueber das Cumidin, eine neue organische Base; von E. C. Nicholson. Diese Annalen Bd. LXV, S. 58.

***) Theilweise von Hrn. Noad untersucht.

Körper identisch oder sind sie nur einander isomer? Ich habe die Eigenschaften des Toluidins aufs sorgfältigste mit denen des Methylanilins, und ebenso das Methyläthylanilin mit dem Cumidin verglichen. Diese Substanzen sind isomer, aber nicht identisch. Der auffallendste Unterschied stellt sich in den Charakteren des Toluidins und Methylanilins heraus. Ersteres ist ein schön krystallinischer Körper, der bei 198° siedet und ziemlich schwer lösliche, vollkommen stabile Salze mit den meisten Säuren und ein prächtiges orangegelbes Platinsalz liefert, welches man ohne Zersetzung in siedendem Wasser auflösen kann. Wir kennen kein Verfahren diesen Körper in Anilin zu verwandeln. Das Methylanilin auf der andern Seite ist eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit, deren Salze sich durch ihre Löslichkeit und durch die Neigung auszeichnen, sich unter Rückbildung von Anilin zu zerlegen (S. 150). Das Platinsalz, frisch bereitet, ist blafsgelb, dunkelt aber alsbald und schwärzt sich ehe eine Stunde vergeht. Kaum weniger unähnlich sind sich das Cumidin und das Methyläthylanilin, obgleich beide Flüssigkeiten sind. Hinsichtlich der Einzelnheiten verweise ich auf Nicholson's Abhandlung und auf was ich weiter oben hinsichtlich des Methyläthylanilins gesagt habe (S. 152). Die Menge von letzterer Substanz, welche ich zur Verfügung hatte, war nicht hinreichend, um den Siedpunkt dieser Flüssigkeit zu nehmen; allein wenn man sich erinnert, dafs das Aethylanilin bei 204° siedet, und dafs die Einführung des Methyls in das Anilin den Siedpunkt der letzteren etwa um 10° steigerte, so läfst sich mit einiger Sicherheit annehmen, dafs das Methyläthylanilin nicht viel höher als 214°, d. h. 11° niedriger siedet als das Cumidin, dessen Siedepunkt von Nicholson zu 225° beobachtet worden ist. Eine genauere Beschreibung des Xylidins ist bis jetzt nicht veröffentlicht worden, allein ich hege nicht den geringsten Zweifel, dafs Hr. Cahours die

Eigenschaften seiner Base von denen des Aethylanilins wesentlich abweichend finden wird.

Das Toluidin, das Xylidin und Cumidin, welche dem Anilin nicht nur in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern auch in ihrer Abstammung von Kohlenwasserstoffen gleichen, gehören offenbar zu der Klasse von Alkaloïden, für welche ich provisorisch den Namen Amidbasen beibehalten habe, während die von dem Anilin abgeleiteten Alkaloïde entweder Imid- oder Nitrilbasen sind. Die Verschiedenheit der Eigenschaften beruht auf einer Differenz in der molekulären Constitution *), die sich durch einen Blick auf folgende Tabelle übersehen läfst.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N = \text{Anilin.}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N = \text{Toluidin} = C_{14}H_9N = \text{Methylanilin} = \left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{16}H_9\end{matrix}\right\}N = \text{Xylidin} = C_{16}H_{11}N = \text{Aethylanilin} = \left\{\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{18}H_{11}\end{matrix}\right\}N = \text{Cumidin} = C_{18}H_{13}N = \text{Methyläthylanilin} = \left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Diese Formeln supponiren die Existenz einer Reihe homologer Radicale, welche zu den zugehörigen Verbindungen in demselben Verhältnifs stünden, wie die Radicale Methyl, Aethyl etc. zu den Alkoholen der Gruppe $C_n H_{n+2} O_2$. In

*) Eine ähnliche Erklärung dürfte wohl die merkwürdige Isomerie des Anilins und Picolins finden, welche beide zusammen mit den Destillationsproducten organischer Körper auftreten. Das Picolin ist vielleicht eine Imidbase, oder mag verschiedene Radicale enthalten. Dasselbe gilt für die von Stenhouse durch trockne Destillation der Bohnen erhaltene Base, falls sich dieselbe, wie es fast den Anschein hat, dem Nicotin isomer erweisen sollte.

einer früheren Abhandlung habe ich hervorgehoben, wie diese Analogie sich mit jeder neuen Thatsache klarer herausstellt. Die Bromüre und Jodüre dieser Radicale sind bis jetzt nicht bekannt, sie scheinen sich unter den Verhältnissen, welche die entsprechenden Verbindungen der gewöhnlichen Alkohole erzeugen, nicht zu bilden, allein sie können jeden Tag unter anderen Bedingungen aufgefunden werden. Die Entdeckung dieser Körper würde uns neue Verfahrungsweisen für die Darstellung der fraglichen Alkaloïde an die Hand geben, denn es läfst sich kaum bezweifeln, dafs sie unter dem Einflusse des Ammoniaks mit derselben Leichtigkeit in die zugehörigen Basen übergehen werden, wie wir diefs bei dem Brom- und Jodäthyl gesehen haben. Wir dürfen hoffen auf diesem Wege die Imid- und Nitrilglieder dieser Radicale, die sich bis jetzt auf keinem andern Wege gewinnen liefsen, in der Phenylreihe z. B. die Glieder

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{12}\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N, \text{ Diphenylamin und } \left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N, \text{ Triphenylamin,}$$

zu erreichen, deren Darstellung, wie im Eingang dieser Abhandlung erwähnt wurde, durch die Einwirkung des Phenylalkohols auf Anilin bei höherer Temperatur vergeblich angestrebt wurde.

Die Ansicht, welche ich im Vorstehenden hinsichtlich der Constitution des Toluidins, Xylidins und Cumidins und der ihnen isomeren Basen ausgesprochen habe, dürfte sich ohne Schwierigkeit durch Thatsachen stützen lassen. Die Einwirkung des Bromäthyls auf diese Substanzen scheint ganz geeignet diese Frage zu entscheiden. Diese Basen werden unter dem Einflusse der Alkoholbromide die Bildung ähnlicher Reihen von Alkaloïden veranlassen, wie sie aus dem Anilin erhalten worden

sind. Es mag hier schon jetzt erwähnt werden, dafs das Verhalten des Toluidins und Cumidins in dieser Beziehung im Augenblick in meinem Laboratorium studirt wird. Bereits hat sich herausgestellt, dafs die Einführung eines Aethyläquivalentes in das Toluidin ohne Schwierigkeit gelingt; die Versuche sind noch nicht weit genug gediehen, um dasselbe hinsichtlich des zweiten Aeq. zu affirmiren. Das Alkaloïd, welches sich durch die Einwirkung des Bromäthyls auf das Toluidin bildet, hat die Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N,$$

so dafs wir bereits im Besitze dreier Basen von genau derselben Zusammensetzung sind, des Aethylotoluidins, des Methyläthylanilins und Cumidins. Und hier kann ich nicht umhin auf die wunderbare Mannichfaltigkeit isomerer Verbindungen hinzuweisen, zu welcher eine weitere Fortsetzung dieser Untersuchungen nothwendig führen mufs. Man sieht auf den ersten Blick, dafs sich Körper von der Formel :

$$C_{18}\ H_{13}\ N$$

auch durch Einschiebung von 1 Aeq. Methyl in das Xylidin oder von 2 Aeq. Methyl in das Toluidin, oder endlich dadurch werden erhalten lassen, dafs man das Radical (Propyl), welches dem fehlenden Alkohol der Propionsäure *) zugehört, auf das Anilin fixirt. Wir erhalten auf diese Weise *sechs* Alkaloïde von derselben Formel, allein in ihrer Constitution wesentlich verschieden.

---

*) Ein passenderer Name, den Dumas, Malaguti und Leblanc (Compt. rend. XXV, 656) für die Metacetonsäure vorgeschlagen haben; sie ist das *erste* Glied der Säurereihe $C_n\ H_n\ O_4$, welches den Character einer *fetten* Säure bietet, insofern es sich als Oelschichte aus seinen Lösungen abscheidet und Salze bildet, welche Fettglanz besitzen.

$$\left.\begin{array}{ll}
\text{Cumidin} & \left\{\begin{array}{ll} & H\\ & H\\ C_{18} & H_{11}\end{array}\right\}N \\
\text{Methyloxylidin} & \left\{\begin{array}{ll} & H\\ C_{2} & H_{3}\\ C_{16} & H_{9}\end{array}\right\}N \\
\text{Aethylotoluidin} & \left\{\begin{array}{ll} & H\\ C_{4} & H_{5}\\ C_{14} & H_{7}\end{array}\right\}N \\
\text{Dimethylotoluidin} & \left\{\begin{array}{ll} C_{2} & H_{3}\\ C_{2} & H_{3}\\ C_{14} & H_{7}\end{array}\right\}N \\
\text{Propylanilin} & \left\{\begin{array}{ll} & H\\ C_{6} & H_{7}\\ C_{12} & H_{5}\end{array}\right\}N \\
\text{Methyläthylanilin} & \left\{\begin{array}{ll} C_{2} & H_{3}\\ C_{4} & H_{5}\\ C_{12} & H_{5}\end{array}\right\}N
\end{array}\right\} = C_{18}\,H_{13}\,N.$$

Diese Anzahl vermehrt sich natürlich, je höher wir uns auf der Leiter der organischen Verbindungen erheben. Auf jeder Sprosse treten zwei neue Glieder zu, so dafs wir bei dem Diamylanilin

$$C_{32}\,H_{27}\,N$$

angelangt, mit nicht weniger als *zwanzig* Basen zusammentreffen, die der Fortschritt der Wissenschaft nicht fehlen wird, ins Daseyn zu rufen. — Ein schlagendes Beispiel von der Einfachheit in der Mannichfaltigkeit, welche die Schöpfungen der organischen Chemie characterisirt.

Nicht weniger zahlreiche Isomerien werden die Basen darbieten, welche sich, durch den Eintritt der Alkoholradicale C_nH_{n+1} allein, bilden, sobald sich erst die Reihe der Alkohole selbst mehr vervollständigt haben wird. Das Aethylamin ist dem Dimethylamin isomer, das Diäthylamin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Methylopropylamin, eine Base, welche Aethyl und Propyl (das Alkoholradical der Propionreihe) enthält, wie

das Dimethyläthylanilin und endlich wie das Butylamin. Einige Chemiker sind geneigt als letzteres die flüchtige Base zu betrachten, welche Dr. Anderson *) unter den Producten der trocknen Destillation thierischer Materien aufgefunden und unter dem Namen Petinin beschrieben hat. Dr. Anderson nahm für diesen Körper die Formel :

$$C_8 H_{10} N$$

an, allein es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich bei einer Wiederholung der Analyse ein weiteres Wasserstoffäquivalent herausstellen wird.

In ähnlicher Weise wird man eine grofse Anzahl von Basen darstellen, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Triäthylamin haben; Capronamin, Methylamylamin, Aethylobutylamin, Dipropylamin und eine Menge anderer.

Indem ich diese Abhandlung schliefse, die in Folge der zahlreichen Versuchseinzelheiten, welche ich mitzutheilen hatte, beinahe über legitimen Umfang hinaus angeschwollen ist, kann ich nicht umhin noch kurz auf die Hülfe hinzudeuten, welche dem Studium der natürlichen Alkaloïde aus der Ausführung ähnlicher Untersuchungen möglicherweise erwachsen kann. Ich bin, wie bereits gesagt, weit entfernt, dem Chinin und Morphin eine ähnlich einfache Constitution beilegen zu wollen, wie den in dieser Abhandlung beschriebenen Körpern. Die Erfahrung hat gelehrt, dafs sich der Typus

$$\left.\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right\} N$$

in mannichfacher Weise andere elementare Gruppen aneignen kann, ohne seinen ursprünglichen Character einzubüfsen. Das Cyananilin, das Melanilin und das Dicyanomelanilin, sowie ihre

---

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 36.

homologen Genossen sind scharf gezeichnete Beispiele dieser zunehmenden Zusammengesetztheit. Die natürlichen Basen mögen eine noch verwickeltere Zusammensetzung besitzen. Allein eine Reihe wohlausgedachter Versuche wird nicht verfehlen, die Constitution dieser Verbindungen an den Tag zu bringen und uns auf diese Weise in den Stand setzen, sie in derselben Weise aufzubauen, wie diefs bei den Alkoholbasen möglich ist.

Die kräftige und scharf bestimmte Wirkung des Bromäthyls, welche ich in dem Vorhergehenden angedeutet habe, dürfte, glaube ich, in der Lösung dieses Problems von einigem Nutzen seyn. Mit ihrer Hülfe liefse sich der Substitutionszustand ermitteln, in welchem das Ammoniak in einer gegebenen Verbindung existirt, ob als Amid, als Imid, oder als Nitril. Vorläufige Versuche mit einigen natürlichen Alkaloïden angestellt, mit dem Nicotin und Coniin z. B., welche allerdings der Anilingruppe näher stehen als dem Chinin und Morphin, scheinen in dieser Beziehung erhebliche Resultate zu versprechen. Diese Substanzen enthalten offenbar noch basischen Wasserstoff, sie werden von dem Bromäthyl rasch angegriffen unter Bildung der bromwasserstoffsauren Salze zweier neuer Basen; das Salz des Nicotinabkömmlings wird in grofsen schönen Krystallen erhalten. Eine Anwendung desselben Verfahrens auf die Alkaloïde der Chinarinde und auf die Basen der Reihe $C_n H_{n+1} NO_4$ (Glycocin, Sarcosin, Leucin) deren Constitution noch immer zweifelhaft ist, könnte wohl zu ähnlichen Resultaten führen. Diese Körper, complicirt wie sie uns eben erscheinen, dürften bei genauerer Prüfung vielleicht eine unerwartete Einfachheit zeigen. Es ist hier der Ort an das merkwürdige Verhalten zu erinnern, welches einige natürliche Alkaloïde unter dem Einflusse starker Agentien dargeboten haben und wonach man beinahe glauben sollte, dafs verschiedene derselben, das Brucin und Narcotin z. B., in der That eine Methyl oder Aethylverbindung enthalten. Das Auftreten des

Methyls oder Aethyls in natürlichen Basen könnte uns kaum befremden. Die Genesis des Methylalkohols, in dem Destillationsprocesse des Holzes, ist noch immer in undurchdringliches Dunkel gehüllt; wir wissen nicht ob er ein Zerstörungsproduct, oder ob er im Holz präexistirte. Jedenfalls haben Cahours' schöne Untersuchungen über das Gaultheriaöl dargethan, daſs Methylverbindungen in dem Organismus von Pflanzen ausgeschieden werden. Diese und ähnliche Verbindungen könnten beim Zusammentreffen mit dem im Safte der Pflanzen stets vorhandenen Ammoniak leicht die Bildung zahlreicher Substitutionsproducte vermitteln.

Da indessen die Frage, ob das Brucin und Narcotin wirklich Alkoholverbindungen enthalten, noch immer in der Schwebe ist, so mögen Speculationen über die Bildung der natürlichen Alkaloïde, wie die obigen, füglich bis zur Entscheidung derselben aufgeschoben werden.

Zum Schlusse füge ich eine übersichtliche Zusammenstellung der aus dem Ammoniak abgeleiteten Verbindungen bei, aus welcher die Hauptzüge der vorstehenden Untersuchung schärfer hervortreten werden, als aus einer kurzen Recapitulation der einzelnen Thatsachen.

Typus.	Amidbasen.		Imidbasen.		Nitrilbasen.	
moniak (… ain) $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	Anilin (Phenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Aethylanilin (Aethylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Diäthylanilin (Diäthylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
			Methylanilin (Methylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Methyläthylanilin (Methyläthylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
			Amylanilin (Amylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Diamylanilin (Diamylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
					Aethylamylanilin (Aethylamylophenylamin)	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$
	Chloranilin (Chlorophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\binom{H_4}{Cl}\end{matrix}\right\}N.$	Aethylochloranilin (Aethylochlorophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}\binom{H_4}{Cl}\end{matrix}\right\}N.$	Diäthylochloranilin (Diäthylochlorophenylamin)	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_{12}\binom{H_4}{Cl}\end{matrix}\right\}N.$
	Bromanilin (Bromophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\binom{H_4}{Br}\end{matrix}\right\}N.$	Aethylobromanilin (Aethylobromophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}\binom{H_4}{Br}\end{matrix}\right\}N.$		
	Nitranilin (Nitrophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\binom{H_4}{NO_4}\end{matrix}\right\}N.$	Aethylonitranilin (Aethylonitrophenylamin)	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}\binom{H_4}{NO_4}\end{matrix}\right\}N.$		
	Aethylamin (Aethylammoniak)	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$	Diäthylamin (Diäthylammoniak)	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$	Triäthylamin (Triäthylammoniak)	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$

Ueber das Phloridzin;

von *Gustav Roser.*

Im Jahr 1839 hat Stafs eine gröfsere Abhandlung über das Phloridzin bekannt gemacht (Annal. de chimie et de physique Bd. 69, S. 367; Annalen der Chemie u. Pharmacie Bd. 30, S. 192). Er stellte eine Formel für dasselbe auf, welche damals Liebig modificiren zu müssen glaubte, weil die augenscheinliche Verwandtschaft des Phloridzins mit dem Salicin ihn veranlafste, eine Formel zu wählen, welche sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff von der damals geltenden Formel des Salicins unterscheidet, und weil die von ihm vorgeschlagene Formel besser zu den Resultaten der Analyse einer Bleiverbindung des Phloridzins pafst. Seither ist diese Frage noch nicht entschieden worden; es schien daher wünschenswerth, von Neuem Untersuchungen darüber anzustellen, welche von beiden Formeln die richtige seyn dürfte.

Es fand sich im Laboratorium in Giefsen eine gröfsere Parthie bei einer früheren Gelegenheit bereitetes rohes Phloridzin vor. Dasselbe war aber dunkel gefärbt durch Beimengung einer extractartigen Substanz, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle nicht völlig entfernt werden konnte. Es wurde daher folgender Weg zur Reinigung eingeschlagen: das Phloridzin wurde in heifsem Wasser gelöst und einige Zeit lang mit Zusatz von etwas Leim gekocht, worauf sich der gröfste Theil des fremden Körpers als eine zähe braune Masse an die Wände des Gefäfses anlegte. Die abgegossene Flüssigkeit wurde dann mit Alaun versetzt und mit Kalk neutralisirt, der sich bildende Niederschlag enthielt wieder viel von der fremden verunreinigenden Substanz, und die Krystalle, die jetzt anschossen, waren ziemlich farblos. Ganz rein konnten sie aber nur erhalten

werden, nachdem die Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt worden war, wodurch zuerst die fremden Substanzen gefällt werden, ehe das Phloridzin selbst niedergeschlagen wird. Die Krystalle, welche aus der mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung anschossen, wurden dann noch so lange umkrystallisirt, bis beim Verbrennen keine Asche mehr zurückblieb. Eine Elementaranalyse lieferte dann auch dieselben Zahlen, wie sie sich bei früheren Analysen herausgestellt haben.

0,277 Grm. gaben 0,548 Grm. CO_2 und 0,154 HO

in Procenten : = 53,95 C
6,17 H
39,88 O.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde von Stafs eine Bleiverbindung des Phloridzins dargestellt und analysirt. Die Resultate sind aber, wie Liebig bemerkt (Annalen Chem. u. Pharmac. Bd. 30, S. 218) einigermafsen ungewöhnlich, indem für 3 Aequivalente Wasser im getrockneten Phloridzin 4 Aeq. Bleioxyd eintreten würden. Ich habe nicht dieselben Resultate erhalten, wie Stafs und habe mich überzeugt, dafs es mehrere Verbindungen des Phloridzins mit Bleioxyd giebt, welche schwierig von einander zu trennen sind und daher nicht für die Festsetzung des Atomgewichts mafsgebend seyn dürften. Ueberhaupt kommt man ja in neuerer Zeit davon ab, Bleiverbindungen zur Atomgewichtsbestimmung zu wählen, da man weifs, wie z. B. die Essigsäure schon in so verschiedenen Verhältnissen sich mit Bleioxyd verbinden kann; noch mifslicher mufs es natürlich seyn bei zusammengesetzteren Substanzen, die keinen ausgesprochen sauren Character haben, wie das Phloridzin. Die Silberverbindung zersetzt sich so leicht, dafs auch sie nicht zur Atomgewichtsbestimmung taugt.

Ich habe daher auf einem andern Weg versucht, die Formel des Phloridzins festzustellen. Die Zersetzung desselben durch Säuren konnte Anhaltspunkte dazu liefern. Wenn Phloridzin

mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erwärmt wird, so zerlegt es sich in Zucker und Phloretin, das sich ausscheidet, ohne dafs ein anderer Körper nebenbei gebildet wird. Wenn es möglich ist, die Quantität des gebildeten Zuckers genau zu bestimmen, so müfste sich hieraus leicht das Atomgewicht des Phloridzins folgern lassen.

Zur Bestimmung des Zuckers versuchte ich zuerst die von Krocker vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Stärkmehls im Mehl u. s. w. anzuwenden. Ungefähr 2 Gramm Phloridzin wurden mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, nach dem Erkalten das Phloretin abfiltrirt, die Zuckerlösung mit der nöthigen Menge neutralen weinsauren Kalis versetzt und im Fresenius'schen Apparat mit Hefe zusammengestellt. Es wurden alle die Maafsregeln beobachtet, welche in Krocker's Abhandlung vorgeschrieben sind; es gelang aber nicht übereinstimmende Resultate zu bekommen.

Ich mufs übrigens bemerken, dafs es mir auch nie ganz gut gelang, bei dem Versuch, das Stärkmehl nach Krocker's Methode zu bestimmen, genau die der Theorie entsprechende Kohlensäuremenge zu erhalten und ebenso gelingt es nicht immer, bei einem Probeversuch mit einer abgewogenen Menge Rohrzucker befriedigende Resultate zu bekommen. Der Grund liegt wohl darin, dafs, wie Fehling gezeigt hat, die Verwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Säuren nicht so leicht und rasch vor sich geht, als man bisher angenommen hat. Auch die vollständige Verwandlung des Stärkmehls in Zucker durch Schwefelsäure hat oft Schwierigkeiten und die Reaction mit Jod, welche Krocker anwendet, um sich von dieser vollständigen Verwandlung zu überzeugen, ist durchaus nicht scharf und kann sehr täuschen.

Eine zweite Methode, um den Zucker zu bestimmen, ist die mit einer titrirten Kupferlösung, welche neuerdings vielfach angewendet wird. Zur Darstellung einer solchen Flüssigkeit

befolgte ich die Vorschrift, welche in Kersting's Untersuchung einiger Weine der Bergstrafse gegeben ist (diese Annalen Bd. LXX, S. 250). Das Phloridzin wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung vom Phloretin abfiltrirt, mit Natron gesättigt, angemessen verdünnt und davon so lange zu 10 Cubikcentimetern der Kupferlösung zugesetzt, bis diese völlig zersetzt waren. Ich erhielt auf diese Art unter sich übereinstimmende Resultate, aber nicht die Menge Zucker, welche jedenfalls erhalten worden seyn müfste, ob die eine oder die andere Formel für das Phloridzin angenommen wird. Der Fehler lag in der Bereitung der Probelösung von Zucker, welche zum Titriren der Kupferflüssigkeit angewendet worden war. Es mufs hierbei durchaus reiner Traubenzucker angewendet werden und ist die Methode zu verwerfen, wobei Rohrzucker mit Säure in Traubenzucker umgewandelt wird. — Es zeigte sich ferner, dafs die vollständige Zersetzung des Phloridzins nur nach längerer Digestion mit Säure erfolgt, denn ich fand immer mehr Zucker, je länger das Digeriren fortgesetzt wurde, bis endlich nach 4tägigem Stehenlassen ein Maximum erreicht wurde und die Quantität sich wieder etwas verringerte, wenn man es noch länger fortsetzen wollte.

0,6 bis 1,0 Gramm getrocknetes Phloridzin wurden mit etwa 20 Gramm Wasser übergossen, 50 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und so 4 Tage lang auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Phloretin abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis die Schwefelsäure vollständig entfernt war. Die Lösung wurde dann mit Natron gesättigt, auf ein bestimmtes Volumen (150 oder 200 Cubikcentimeter) verdünnt und nun aus einer Bürette so lange zu der kochenden Kupferlösung (10 Cubikcentimeter) gegossen, bis diese vollständig entfärbt und alles Kupfer als Kupferoxydul niedergeschlagen war.

Man überzeugt sich hiervon am besten, indem man eine

Probe abfiltrirt und mit Ferrocyankalium und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Diese Reaction ist empfindlicher als die mit Schwefelwasserstoff. Das von Kersting vorgeschlagene, mit Ferrocyankalium getränkte Papier ist deſswegen nicht anwendbar, weil die damit zu prüfende Flüssigkeit stark alkalisch ist und Ferrocyankalium in solchen Lösungen das Kupfer nicht anzeigt.

Es versteht sich von selbst, daſs ich sowohl das Phloridzin für sich, als das Phloretin prüfte, ob sie nicht selbst zersetzend auf die Kupferlösung einwirkten, dieſs war aber nicht im Mindesten der Fall.

Ich erhielt auf diese Art folgende Mengen Zucker :

0,876	Grm.	Phloridzin	gaben	0,357	Grm. Zucker	=	40,77 pC.
0,772	»	»	»	0,326	»	»	42,23 »
0,740	»	»	»	0,2985	»	»	40,34 »
0,730	»	»	»	0,3125	»	»	42,80 »
0,699	»	»	»	0,294	»	»	42,06 »
0,674	»	»	»	0,2884	»	»	42,80 »
1,044	»	»	»	0,4285	»	»	41,05 »
0,849	»	»	»	0,357	»	»	42,07 »

Das Phloridzin liefert hiernach im Mittel 41,76 pC. Zucker, was ziemlich mit der von Liebig vorgeschlagenen Formel übereinstimmt, nach welcher Phloridzin C_{42} H_{25} O_{20} bei seiner Zersetzung 1 Aeq. Zucker C_{12} H_{12} O_{12} oder 41,19 pC. giebt. Nach Staſs bildet sich aus 1 Aequivalent trockenen Phloridzin $= C_{32}$ H_{18} O_{15}, $\frac{2}{3}$ Aeq. Zucker C_8 H_8 O_8, was 36,36 pC. entsprechen würde.

Nimmt man an, was gewiſs das Einfachste ist, daſs ein Aequivalent Traubenzucker bei der Zersetzung des Phloridzins gebildet wird, so entsprechen die in 41,76 pC. Zucker enthaltenen 16,7 C 12 Aequivalenten C. Für das zweite Zersetzungsproduct des Phloridzins, das Phloretin, bleiben dann 58,3 (Mittel der Analysen von Staſs für trockenes Phloridzin) — 16,7 = 41,6 C übrig, welche, wenn 17,6 = 12 Aeq.

sind (29,89), 30 Aeq. C. entsprechen müfsten. Hiernach ergiebt sich für das Phloretin die Formel C_{30} H_{15} O_{10}, da die Analyse desselben Zahlen liefert, deren einfachste Ausdrucksweise C_6 H_3 O_2 wäre.

Ich habe folgende Zahlen erhalten :

0,249 Grm. Phloretin mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben 0,597 CO_2 und 0,120 HO.

0,450 Grm. Phloretin gaben 1,073 CO_2 und 0,211 HO.

			berechnet
C	65,35	65,03	65,41
H	5,31	5,21	5,41
O	29,39	29,76	29,09.

Das trockene Phloridzin bekommt dann die Formel $C_{42}H_{25}O_{20}$, welche mit den Resultaten der verschiedenen Analytiker übereinstimmt; das krystallisirte enthält 4 Aeq. Wasser C_{42} H_{29} O_{24}. Das Phloretin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es kann daher dadurch, dafs man es aufsammelt und seine Menge bestimmt, eine annähernde Controle der ersten Bestimmungen gemacht werden.

2,865	Grm.	Phloridzin	gaben	1,697	Gramm,	59,23	pC. Phloretin.
0,800	„	„	„	0,474	„	59,25	„ „
0,740	„	„	„	0,449	„	60,47	„ „
0,674	„	„	„	0,408	„	60,53	„ „
1,215	„	„	„	0,729	„	60,00	„ „
1,044	„	„	„	0,639	„	61,20	„ „
0,849	„	„	„	0,508	„	59,82	„ „
0,776	„	„	„	0,526	„	60,04	„ „
0,803	„	„	„	0,484	„	60,27	„ „

Im Mittel giebt hiernach das Phloridzin 60,46 pC. Phloretin. Der Theorie nach müfsten es 62,9 pC. seyn, da es aber nicht ganz unlöslich in Wasser ist, so konnte nicht die ganze Menge erhalten werden. Nach Stafs Formel entstehen aus $C_{32}H_{18}O_{15}$:

Zucker C_8 H_8 O_8
Phloretin C_{24} H_{11} O_8 = 66,09 pC. Phloretin.

Ich versuchte auch die Menge Zucker zu bestimmen, welche durch die analoge Zersetzung des Salicins gebildet wird. Die vollständige Zersetzung des Salicins ist aber so schwierig und dauert so lange, dafs ich nicht erstaunt war, nie übereinstimmende Resultate zu bekommen. Hätte ich auf diese Art die Zusammensetzung des Salicins, wie sie auf anderem Wege gefunden worden ist, bestätigen können, so wäre diefs freilich die beste Controle dafür gewesen, dafs das Atomgewicht des Phloridzins auf diesem Weg richtig gefunden werden mufs.

Da das Salicin in seiner wässerigen Lösung durch Säuren schwierig vollständig zerlegt wird, so versuchte ich es auch, indem ich in eine alkoholische Lösung von Salicin Chlorwasserstoffgas leitete. Es bildet sich hierbei eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit, welche, wenn man sie mit Wasser vermischt, ein rothes Pulver fallen läfst, welches sich gegen Reagentien wie das von Piria beschriebene Saliretin verhält und auch dieselbe Zusammensetzung hat.

Notiz über die chemische Formel des Phloridzins;

von *A. Strecker.*

Die sorgfältige Untersuchung von Stafs *) über die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Phloridzins hat die ersten Anhaltspuncte zur Feststellung der Formel des Phloridzins gegeben. Dafs die Data, deren man bei der Aufstellung der Formel bedurfte, übrigens zur bestimmten Ent-

*) Diese Annl. Bd. XXX, S. 192.

scheidung nicht hinreichten, möchte sich schon daraus ergeben, dafs nach dem Bekanntwerden der Untersuchung von Stafs, drei sehr abweichende Formeln für das Phloridzin aufgestellt wurden :

C_{32} H_{18} O_{15} + 3 HO (Stafs)

C_{21} H_{13} O_{10} + 2 HO (Mulder *)

C_{42} H_{25} O_{20} + 4 HO (Liebig **).

Für das Phloretin sind ferner die Formeln aufgestellt worden :

C_{24} H_{11} O_{8} (Stafs)

C_{31} H_{28} O_{17} (Marchand)

C_{30} H_{15} O_{10} (Liebig).

Die vorstehenden Versuche des Hrn. Roser geben nun neue Anhaltspunkte ab und gestatten, wie mir scheint, eine definitive Erledigung dieser Frage. Wie Hr. Roser angiebt, zeigen die Bestimmungen der durch Zersetzung des Phloridzins mit Säuren erhaltenen Zuckermenge auf das Bestimmteste, dafs auf 1 Aeq. gebildeten Zucker (C_{12}) in dem Phloridzin 42 Aeq. Kohlenstoff enthalten sind. Sie sprechen also in dieser Beziehung für die von Liebig aufgestellte Formel. Da übrigens zur Zeit der Veröffentlichung der Formeln (1839) dieselben nach dem alten Aequivalent des Kohlenstoffs (C = 76,437) berechnet wurden, so ist eine kleine Correction nothwendig, und die nach dem richtigeren Aequivalent des Kohlenstoffs berechneten Analysen, ergeben die Formel des Phloridzins zu : C_{42} H_{24} O_{20} + 4 HO, wie folgende Zusammenstellung der nach C = 6 umgerechneten Analysen ***) zeigt.

*) Jour. f. pract. Chem. Bd. XVII, S. 300.

**) Diese Annal. Bd. XXX, S. 217.

***) Bei der Analyse der folgenden Substanzen wurden von einigen Chemikern zum Theil abweichende Resultate erhalten; ich habe, da nur *eine* Zusammensetzung die richtige seyn kann, den von Stafs gefundenen Zahlen vorzugsweise Vertrauen geschenkt.

I. ***Phloridzin***, **krystallisirtes $C_{42}\ H_{24}\ O_{20} + 4\ HO$.**

	berechnet		gefunden						
			Stafs				Mulder		Roser
C_{42}	252	53,4	53,0	53,2	53,4	53,3	53,2	52,8	53,9
H_{28}	28	5,9	6,1	6,2	6,0	6,2	6,1	6,1	6,2
O_{24}	192	40,7	—	—	—	—	—	—	—
	472	100,0.							

Das bei 100° getrocknete Phloridzin besitzt die Formel $C_{42}\ H_{24}\ O_{20}$; das krystallisirte Phloridzin enthält hiernach 4 Aeq. Krystallwasser; oder es ist :

	berechnet		gefunden				
			Stafs		Mulder		Marchand
$C_{42}\ H_{24}\ O_{20}$	436	92,4	—	—	—	—	—
$+ 4\ HO$	36	7,6	7,7	7,9	7,7	7,9	7,7
	472	100,0.					

Die Zusammensetzung des getrockneten Phloridzins ist ferner :

	berechnet		gefunden (Stafs)		
C_{42}	252	57,8	57,4	57,7	57,3
H_{24}	24	5,5	5,7	5,7	5,6
O_{20}	160	36,7	—	—	—
	436	100,0.			

II. ***Phloretin*** : $C_{30}\ H_{14}\ O_{10}$.

	berechnet		gefunden				
			Stafs			Roser	
C_{30}	180	65,7	65,0	64,5	64,8	65,4	65,0
H_{14}	14	5,1	5,2	5,4	5,4	5,3	5,2
O_{10}	80	29,2	—	—	—	—	—
	274	100,0.					

Die Entstehung des Phloridzeïns würde endlich in folgender Weise stattfinden :

$$\underbrace{C_{42}\ H_{28}\ O_{24}}_{\text{Phloridzin.}} + 2\ N\ H_3 + O_6 = \underbrace{C_{42}\ H_{30}\ N_2\ O_{26}}_{\text{Phloridzeïn.}} + 4\ HO$$

Die Zusammensetzung des Phloridzeïns ist hiernach :

	berechnet	gefunden (Stafs)		
C_{42}	48,6	48,3	48,1	48,5
H_{30}	5,8	5,6	5,8	5,7
N_2	5,4	5,0	5,4	5,1
O_{26}	40,2	—	—	—
	100,0.			

Die obigen Formeln für das Phloridzin, sowie die Formeln für die Zersetzungsproducte desselben sind die nämlichen, wie die von Liebig gegebenen, mit dem Unterschied jedoch, dafs in den ersteren in dem Phloridzin 1 Aeq. Wasserstoff weniger angenommen ist, wodurch sich die Formel des Phloretins um ebensoviel vermindert und die Bildung des Phloridzeïns einen andern Ausdruck erhält.

Das von Stafs analysirte Phloridzeïn - Bleioxyd enthielt 31,0 pC. und 30,9 pC. Bleioxyd, entsprechend der Formel $C_{42}\ H_{28}\ N_2\ O_{24} + 2\ PbO$, welche 30,9 pC. Bleioxyd verlangt.

Man hat früher, durch eine unrichtige Formel des Salicins verleitet, angenommen, dafs Salicin und Phloridzin in naher Beziehung ständen. Die durch Piria's ausgezeichnete Untersuchung festgestellte Formel des Salicins zeigt indessen, dafs beide Körper nichts weiter gemein haben, als dafs sie unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Traubenzucker und eine zweite Substanz zerfallen; dieser zweite Stoff, welchen man als mit Zucker gepaart in dem Salicin und Phloridzin annehmen kann, ist indessen in beiden ein wesentlich verschiedener. Zwischen Saligenin und Phloretin besteht keine innige Beziehung, wie schon die Vergleichung der Formeln zeigt :

$$\underbrace{C_{26}\,H_{18}\,O_{14}}_{\text{Salicin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}\,H_{12}\,O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{14}\,H_{8}\,O_{4}}_{\text{Saligenin.}}$$

$$\underbrace{C_{42}\,H_{24}\,O_{20}}_{\text{Phloridzin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}\,H_{12}\,O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{30}\,H_{14}\,O_{10}}_{\text{Phloretin.}}$$

Während das Saligenin bei der Behandlung mit Säuren eine Veränderung erleidet und in Saliretin übergeht, bleibt das Phloretin unzersetzt. Das Saligenin liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit schmelzendem Kalihydrat salicylige Säure oder Salicylsäure, eine Zersetzung, die einfach in einer Entziehung von Wasserstoff und im zweiten Falle in einer Aufnahme von Sauerstoff besteht. Vielfache Versuche haben mir gezeigt, dafs das Phloridzin bei derselben Behandlung keine derartigen Stoffe erzeugt; durch Kochen von Phloridzin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure habe ich aufser Ameisensäure kein flüchtiges Product erhalten und bei dem Schmelzen mit Kalihydrat tritt eine verwickelte Zersetzung ein, deren Producte zu isoliren mir bis jetzt nicht gelang. Das Salicin liefert ferner bekanntlich mit Ammoniak unter Zutritt von Sauerstoff keinen dem Phloridzeïn ähnlichen Farbstoff.

Bemerkungen über arsenige Säure, Realgar und Auripigment;

von *Hausmann.*

Bekanntlich stellt sich die *arsenige Säure* sowohl krystallinisch als auch amorph dar. Diese isomerischen Zustände unterscheiden sich nicht blofs durch das verschiedene äufsere Ansehen und die abweichenden physikalischen Merkmale, sondern auch durch ein verschiedenes chemisches Verhalten, namentlich in

Ansehung der Löslichkeit im Wasser. Die amorphe arsenige Säure ist im frischen Zustande ein vollkommenes Glas, ausgezeichnet durch muschligen Bruch, Glasglanz und Durchsichtigkeit; und wie gewöhnlich zwischen amorphen und krystallinischen Modificationen einer Substanz Differenzen im specifischen Gewichte und in der Härte sich bemerklich machen, so werden solche auch bei der arsenigen Säure wahrgenommen. Karsten, der besonders genaue Untersuchungen über das eigenthümliche Gewicht einer bedeutenden Anzahl von einfachen Körpern und Verbindungen angestellt hat, bestimmte das specifische Gewicht des durch Sublimation erhaltenen, reinen Arsenikglases zu 3,7026, wogegen er das eigenthümliche Gewicht der durch Digestion des Arseniks mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser dargestellten arsenigen Säure, 3,7202 fand *). Ein gröfserer Unterschied zeigt sich in Ansehung der Härtegrade; denn während die Härte des frischen Arsenikglases der des Kalkspaths gleichkommt, und dieselbe wohl noch etwas übertrifft, erhebt sich dagegen die Härte der krystallinischen arsenigen Säure in ausgebildeten Krystallen kaum über die des Gypsspathes, und erreicht in anderen Varietäten oft nur einen zwischen Steinsalz und Gypsspath liegenden Grad.

Die arsenige Säure findet sich zuweilen in der Natur. Wenn sie früher hin und wieder mit dem ihr sehr ähnlichen *Pharmakolithe* verwechselt wurde, so haben sich später, nachdem sie in den Mineralogieen genauer von letzterer Substanz unterschieden und oft mit dem Namen *Arsenikblüthe* bezeichnet worden, dadurch Irrthümer in ihre Characteristik geschlichen, dafs man die Eigenschaften der *krystallinischen* und *amorphen* arsenigen Säure nicht unterschied. Hieraus erklären sich namentlich die widersprechenden Angaben des specifischen

*) Neues Jahrbuch der Chemie u. Physik von Schweiger-Seidel. Bd. V, S. 418.

Gewichtes und der Härte, die sich selbst noch in den neuesten Mineralogieen finden. Von Kobell giebt in den Grundzügen der Mineralogie von 1838 die Härte der arsenigen Säure zu 3,5 an, welches der gröfsten Härte des Arsenikglases entspricht. Die neueste Bearbeitung des physiographischen Theils der Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs von Mohs durch Zippe v. J. 1839 enthält die von Roger und Dumas herrührende Angabe des specifischen Gewichtes = 3,698, welche sich auf das durchsichtige Arsenikglas bezieht, wogegen die Angabe der Härte = 1,5 auf die weicheren Abänderungen der krystallinischen arsenigen Säure pafst. Diese Bestimmungen sind in mehrere andere neuere Mineralogieen übergegangen. Breithaupt setzt im vollständigen Handbuche der Mineralogie v. J. 1841 die Härte zu 3 bis 4 an, welches der Härte von 2,5—3 bei Mohs entspricht, und sowohl auf die härteste Abänderung der krystallinischen, als auch auf die amorphe arsenige Säure pafst. Die von ihm angeführte Angabe des specifischen Gewichtes bezieht sich dagegen nur auf letztere. Fuchs leg in der Naturgeschichte des Mineralreichs von 1842 der arsenigen Säure Kalkspathhärte bei, welche die des Arsenikglases ist, aber von der krystallinischen Säure nicht erreicht wird. Haidinger giebt in dem Handbuche der bestimmenden Mineralogie v. J. 1845 die Härte zu 1,5 an, und bestimmt die Gränzen des specifischen Gewichtes zu 3,6—3,8, in welche die eigenthümlichen Gewichte sowohl der krystallinischen, als auch der amorphen arsenigen Säure fallen. Ich mufs bekennen, dafs auch in der neuen Ausgabe meiner Mineralogie, bei der Characteristik der Arsenikblüthe, der wesentliche Unterschied der krystallinischen und amorphen arsenigen Säure nicht berücksichtigt worden.

Die *Arsenikblüthe*, welche in der Natur gewöhnlich als ein secundäres Gebilde auf Gängen vorkommt, welche Arsenik und arsenikalische Erze führen, gehört in ihren mehrsten Abänderungen zur krystallinischen arsenigen Säure; denn wenn gleich

rein ausgebildete Krystalle äufserst selten gefunden werden, so ist doch in dem blättrigen, strahligen und haarförmigen Vorkommen, die krystallinische Natur mehr und weniger deutlich zu erkennen. Nur die schlackige Varietät, welche in der oberen Förste der Grube Katharina Neufang zu St. Andreasberg sich gefunden hat *), und vielleicht auch einige an anderen Orten sich findende stalaktitische Abänderungen, dürften wohl zur amorphen arsenigen Säure gehören. Diese wird, etwa unter dem Namen *Arsenikglas*, künftig im Systeme von der *Arsenikblüthe* als besondere Mineralspecies zu trennen seyn, und zwar aus demselben Grunde, aus welchem der *Opal* vom *Quarz* im Mineralsysteme getrennt aufzuführen ist. Die leichtere Lösbarkeit im Wasser und die bedeutendere Härte bieten für das *Arsenikglas*, abgesehen von dem Mangel krystallinischer Bildung, bestimmte Charactere dar.

Aufser den in arseniger Säure bestehenden Producten, welche durch metallurgische Processe absichtlich erzeugt werden, bildet sich diese Substanz zuweilen auch beiläufig bei Hüttenprocessen, sowohl krystallinisch, als auch in amorpher Form. Mehr und weniger vollkommen ausgebildete Krystalle entstehen nicht selten bei dem Rösten arsenikalischer Erze und Hüttenproducte, wie solches u. A. auf den Hütten zur Ocker bei Goslar und bei St. Andreasberg der Fall ist. Auch kommen Krystalle zuweilen in dem Mauerwerke von Oefen vor, in welchen arsenikalische Erze oder solche verschmolzen werden, mit welchen zufällig Arsenik enthaltende Erze vermengt sind; wie ich solche u. A. von der St. Andreasberger Silberhütte und der Riechelsdorfer Kupferhütte besitze, auf welcher letzteren die arsenige Säure in den oberen Theilen der Schieferöfen auch wohl in fasriger Form sich findet. Bei dem Rösten

---

*) Siehe meine norddeutschen Beiträge zur Berg- u. Hüttenkunde. IV. (1810.) S. 85.

arsenikalischer Hüttenproducte entsteht zuweilen auch Arsenikglas in rindenförmigen und stalaktitischen Gestalten *).

Die merkwürdigste Eigenschaft der arsenigen Säure besteht unstreitig darin, dafs sie als amorpher Körper, ohne eine Mischungsveränderung zu erleiden, und ohne den rigiden Zustand zu verlieren, eine Umwandlung erfährt, wodurch sie ein ganz anderes Ansehen erhält. Es ist eine längst bekannte Erscheinung, dafs das vollkommen klare Arsenikglas allmälig entglaset und dem Porcellane ähnlich wird. Der zuvor farbenlose Körper wird weifs; die Durchsichtigkeit verschwindet, indem der Körper zuletzt ganz opak wird. Der lebhafte und reine Glasglanz verwandelt sich in einen schwächeren Glanz, der dem Wachsartigen hinneigt. Nach den Untersuchungen von Taylor **) und Guibourt ***) vermindert sich dabei das eigenthümliche Gewicht. Der Erstere fand das des durchsichtigen Glases 3,798, des undurchsichtigen dagegen 3,529. Der Letztere bestimmte das specifische Gewicht des durchsichtigen Arsenikglases zu 3,7385, des undurchsichtigen zu 3,695. Mit der erlittenen Auflockerung ist eine mehr und weniger bedeutende Verminderung der Härte verbunden. Jene kann so weit gehen, dafs das feste Glas in eine zerreibliche Masse sich verwandelt, wobei der Bruch erdig wird und der Glanz ganz verschwindet.

Fuchs hat in seiner schönen Arbeit über den Amorphismus die Vermuthung geäufsert, dafs die glasige arsenige Säure darum mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit verliert, weil sie sich

---

*) Vgl. meine Bemerkungen über die Form, Structur u. Bildung der Krystalle des weifsen Arseniks, in v. Moll's Efemeriden d. Berg- u. Hüttenkunde. Bd. II, Lief. 1, S. 22 ff.; so wie mein Specimen Crystallographiae metallurgicae, i. d. Comment. Soc. reg. scient. Gott. recent. Vol. IV, p. 85. §. 34.

**) Phil. Mag. IX, 482.

***) Journ. de Chim. méd. II, 55.

allmälig in eine krystallinische Masse verwandelt *). Entschiedener hat derselbe diese Meinung in seiner Naturgeschichte des Mineralreichs S. 250 ausgesprochen, wo sich die Bemerkung findet : dafs die amorphe arsenige Säure mit der Zeit weifs, undurchsichtig und porcellanartig wird, auch zum Pulver zerfällt, indem sie, wiewohl kaum kenntlich, krystallinisch wird. Um zu sehen, ob an dem umgewandelten Arsenikglase etwas Krystallinisches erkannt werden könne, habe ich die aufgelockerte Rinde desselben unter einer etwa 400fachen Vergröfserung betrachtet, aber keine Spur bestimmter krystallinischer Bildung daran wahrnehmen können. Wenn nun gleich diese Beobachtung gegen jene Ansicht zu sprechen scheint, so bin ich doch vor Kurzem auf eine eben so ausgezeichnete als überraschende Weise von der Richtigkeit derselben überzeugt worden. Im Jahre 1835 erhielt ich von der Silberhütte bei St. Andreasberg durch die Güte des Hrn. Hüttenmeisters Seidensticker, dem das dortige Arsenikwerk seine treffliche Einrichtung verdankt, ein Probestück des daselbst fabricirten Arsenikglases von etwa 2 Cubikzoll Gröfse, welches von demselben gleich nach dem Oeffnen des noch warmen Apparates eigenhändig ausgeschlagen und sogleich verpackt worden war, um es mir möglichst unberührt zukommen zu lassen. Das Stück hatte, als ich es erhielt, frische, muschlige Bruchflächen, ohne eine Spur von etwas Krystallinischem; es war durchsichtig und farbenlos und von durchaus glasartigem Ansehen. Es wurde von mir in ein durch Papier verschlossenes Glas gelegt und in einer Schieblade meiner metallurgischen Sammlung, die sich neben meinem Wohnzimmer in einem trocknen Locale befindet, aufbewahrt. Es verging eine längere Zeit, ohne dafs ich Veranlassung fand, jenes Stück wieder zur Hand zu nehmen. Als dieses aber vor einigen Jahren geschah, hatte sich das äufsere Ansehen des Arsenikglases auffallend verändert. Nicht allein

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Phys. v. Schweigger-Seidel. Bd. VII, S. 429.

war die Hauptmasse porcellanartig geworden, sondern es hatte auch an zwei entgegengesetzten Seiten die der Oberfläche zunächst befindliche Masse den rein muschligen Bruch eingebüfst, und statt dessen bis auf ein Paar Linien Tiefe, eine dünnstängliche Absonderung angenommen, wobei die Oberfläche rauh und hin und wieder aufgeborsten erschien. Diese Veränderung erregte mein Erstaunen; aber wie sehr wurde dieses noch gesteigert, als ich vor wenigen Wochen jenes Stück einmal wieder betrachtete, und nun nicht allein die dünnstängliche Bildung weiter fortgeschritten fand, indem sie an manchen Stellen bis auf 4 franz. Linien eingedrungen ist, sondern sogar die eine frei liegende Oberfläche der stänglichen Masse mit einer grofsen Anzahl gröfserer und kleinerer, zum Theil sehr deutlicher octaëdrischer Krystalle besetzt fand! Unter den Krystallindividuen haben manche die Gröfse einer halben franz. Linie. Sie sind zu kleinen Büscheln vereinigt, wodurch die ganze Oberfläche ein drusiges, zerborstenes, hin und wieder aufgeblähetes Ansehen erhalten hat. Die stänglich abgesonderten Stücke der darunter befindlichen Rinde, welche gegen die Oberfläche senkrecht stehen, verlaufen in die sie berührenden Krystalle, deren Gruppen wie aus der Oberfläche hervorgetrieben erscheinen. Die Krystalle sind weifs wie die übrige Masse, aber stärker glänzend und durchscheinender als diese.

Eine solche Umwandlung des Arsenikglases in eine krystallinische Masse, ja sogar in völlig ausgebildete Krystalle, gehört unstreitig zu den merkwürdigsten Beispielen von Molecularbewegungen bei rigidem Aggregatzustande, und ist um so auffallender, da dem Anscheine nach keine äufsere Veranlassung dabei zum Grunde liegt, und keine Mischungsveränderung in ihrem Gefolge ist, sondern allein die Tendenz der amorphen Masse, aus dem Zustande der Spannung in den des ruhigen, dauernden Gleichgewichtes, das den krystallinischen Zustand characterisirt, überzugehen, die kleinsten Theile in Bewegung

setzt. Auch giebt jene auffallende Umwandlung einen Beweis, dafs die Länge der Zeit zuweilen etwas bewirkt, was die Natur in kurzer Frist nicht hervorzubringen vermag: eine Wahrheit, welche in der Naturforschung überhaupt, zumal aber in der Geologie, besondere Berücksichtigung verdient.

In einem späteren Jahre erhielt ich auf der Silberhütte bei St. Andreasberg ein Stück Arsenikglas von völlig frischer Beschaffenheit, welches in meiner Sammlung neben dem zuvor beschriebenen Stücke aufbewahrt wurde. Es hat jetzt ebenfalls ein porcellanartiges Ansehen angenommen, aber eine völlig glatte Oberfläche behalten. Um die innere Beschaffenheit zu untersuchen, wurde jenes Stück durchgeschlagen. Das Innere ist noch vollkommen glasig, und nur das Aeufsere verändert. Dabei ist es aber auffallend, dafs die von Aufsen nach Innen fortschreitende Umänderung an verschiedenen Stellen sehr abweichend eingedrungen ist. An einem Theile der Oberfläche ist die Stärke der umgeänderten Rinde kaum mefsbar; wogegen an anderen Stellen die porcellanartige Masse, in welcher der früher grofsmuschlige Bruch in einen kleinmuschligen, theilweis unebenen, verwandelt worden, ein Paar Linien dick ist. Dabei zeigt sich die Begränzung derselben nach Innen sehr unregelmäfsig. Es scheint hieraus zu folgen, dafs in der sehr gleichartig erscheinenden Masse des Arsenikglases doch gewisse Verschiedenheiten des Aggregatzustandes vorhanden sind, welche ein ungleiches Fortschreiten der Entglasung bewirken. Auch mag es darin, so wie in anderen befördernden oder hemmenden Umständen liegen, dafs überhaupt die Gröfse der Umwandlung des Arsenikglases nicht allein von der Zeitdauer abhängig ist. Denn es mag wohl oft das Arsenikglas ein höheres Alter erreichen, als das oben beschriebene Stück in meiner Sammlung gegenwärtig hat, ohne eine so auffallende Umänderung zu zeigen, als von mir an jenem wahrgenommen worden.

Vorstehende Beobachtungen über die arsenige Säure ver-

anlafsten mich, einige Versuche anzustellen, um das Verhalten des *krystallinischen Schwefelarseniks* zu dem aus Arsenik und Schwefel bestehenden *Glase* näher kennen zu lernen. Das natürliche *Realgar* besitzt die Eigenschaft, nicht zum Glase zu schmelzen, sondern im Erstarren zu krystallisiren. Zu den Schmelzversuchen wandte ich derbes Realgar von Tajowa in Ungarn an. Ueber einer Spirituslampe kommt es sogleich in Flufs. In einem eisernen Löffel geschmolzen, zieht es sich bei dem Erstarren stark zusammen, und bildet einzelne, mit Krystallspitzen besetzte, kleine Drusen. Wird es in einer Glasröhre geschmolzen, so entsteht bei dem Erstarren eine tiefe Concavität. Die das Glas unmittelbar berührende Rinde nimmt ein fasriges Gefüge an, mit senkrechter Richtung der Fasern gegen die äufsere Begränzung; wogegen der innere Raum sich mit kleinen Krystallen auskleidet, an welchen das klinorhombische System sich mehr und weniger deutlich zu erkennen giebt. Um zu sehen, ob nicht durch längeres Schmelzen der krystallinische Zustand in einen glasigen verwandelt werden könne, erhielt ich eine Masse Realgar in einer mit einem Korke verschlossenen Glasröhre vier Stunden lang im Flufs; es bildeten sich indessen bei dem Erstarren auf gleiche Weise Krystalle. Je langsamer die Abkühlung erfolgt, um so deutlicher und gröfser werden die Krystallindividuen; aber selbst eine durch Ausgiefsen der geschmolzenen Masse in Wasser bewirkte plötzliche Erstarrung vermag die krystallinische Beschaffenheit nicht zu vernichten. Diese Beobachtungen veranlafsten Hrn. Hofrath Wöhler, künstliches Realgar durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. As und 2 S darzustellen, welches sich eben so krystallinisch zeigte, als die durch Schmelzung des natürlichen Realgars erhaltene Masse. Es gelang auf diese Art, isolirte, deutliche Krystalle von der Form des natürlichen Realgars zu erhalten.

Durch Hrn. Hüttenmeister Seidensticker erhielt ich ein durch Sublimation von Arsenik und Schwefel erzeugtes Product,

welches in der äufseren Farbe, der Farbé des Pulvers, und im Bruchansehen dem natürlichen Realgar ähnlich ist. In kleinen Drusenhöhlen besitzt es Krystalle, die aber bei genauer Betrachtung unter der Loupe sich als reguläre Octaëder, als Krystalle von arseniger Säure ausweisen, welche durch Schwefelarsenik gefärbt sind. Dieses Product nimmt, wenn es in einer Glasröhre geschmolzen wird, keine krystallinische Beschaffenheit an, wiewohl es auch nicht glasig wird. Der Bruch bleibt unvollkommen muschlig oder uneben, und wenig fettartig glänzend. Die Masse zieht sich zusammen, berstet auf, zeigt aber keine Spur von Krystallisation. Auf der concaven Oberfläche machen sich sehr kleine weifse, glänzende Krystalle von arseniger Säure bemerklich.

Das in den Handel kommende *rothe Arsenikglas*, welches auch mit dem Namen *Realgar* belegt wird, zeigt schon durch seine verschiedene Farbe, dafs das Verhältnifs des Arseniks zum Schwefel in ihm ein schwankendes ist, wie solches auch bei den bekannten Bereitungsarten nicht wohl anders seyn kann. Es hat einen vollkommen- und grofsmuschligen Bruch, einen zuweilen in das Fettartige neigenden Glasglanz, und ist nur an den Kanten durchscheinend. Sein specifisches Gewicht ist stets geringer als das des natürlichen Realgars. Wenn dieses nach Karsten's Bestimmung = 3,5444, so schwankt das eigenthümliche Gewicht von jenem nach meinen, bei einer Temperatur des destillirten Wassers von 15° R. vorgenommenen Wägungen, zwischen 3,25 und 3,32, indem ich es bei einem Glase von der St. Andreasberger Silberhütte = 3,318, bei einem hier käuflichen, dunkelrothen Arsenikglase = 3,258, und bei einem Glase von schöner hochrother Farbe von Ehrenfriedersdorf = 3,254 fand. Die Härte des rothen Arsenikglases ist dagegen weit gröfser als die des natürlichen Realgars, indem jene der Kalkspathhärte gleichkommt, die Härte des letzteren aber nur 1,5 beträgt. Wird das rothe Arsenikglas geschmolzen, so behält

es seine glasige Natur, und zeigt selbst bei sehr langsamer Abkühlung keine Spur von Krystallbildung. Das geringere specifische Gewicht scheint anzudeuten, daſs das im Groſsen dargestellte rothe Arsenikglas gewöhnlich einen gröſseren Schwefelgehalt, als das natürliche Realgar besitzt. Dieses wird auch dadurch bestätigt, daſs ein dem käuflichen rothen Arsenikglase ähnliches Product durch Zusammenschmelzen von natürlichem Realgar mit Rauschgelb erlangt wird. Ein mäſsiger Zusatz des letzteren bei dem Schmelzen des ersteren, vernichtet die Krystallisationstendenz. Uebrigens begründet die Art der Darstellung des rothen Arsenikglases die Vermuthung, daſs auch wohl ein geringer Gehalt von arseniger Säure darin vorhanden ist. Auf jeden Fall sollte man das rothe Arsenikglas mit dem nach einem festen Verhältnisse zusammengesetzten, krystallinischen Realgar nicht für identisch halten; daher auch die Angabe, welche sich noch in neuern Lehrbüchern der Chemie findet, daſs das Realgar eine glasige Substanz sey, künftig zu berichtigen seyn wird.

Das *Rauschgelb* oder *Auripigment*, welches eine so ausgezeichnet krystallinische, durch den vollkommensten Blätterdurchgang characterisirte Substanz ist, weicht darin auffallend von dem *Realgar*, mit welchem es in der Natur oft gemengt vorkommt, ab, daſs es durch Schmelzung in einen vollkommen amorphen Zustand übergehet. Das durch Schmelzung des Auripigments erhaltene Glas hat nie die gelbe Farbe des ungeschmolzenen Körpers, sondern ist mehr und weniger hoch roth. Karsten hat aber schon bemerkt, daſs die Ursache der Farbenveränderung wohl hauptsächlich in dem veränderten Gefüge liegt *). Geschieht die Schmelzung in verschlossenen Gefäſsen, so erhält man ein halbdurchsichtiges Glas von rubin- oder hyazinthrother Farbe, welches sich sowohl durch die

*) System der Metallurgie IV, S. 574.

höhere Durchsichtigkeit, als auch durch die mehr gelbe Farbe des Pulvers von dem rothen Arsenikglase unterscheidet. Das in einer Glasröhre im Flusse befindliche Auripigment hat bei durchfallendem Lichte eine schöne Rubinfarbe, und zeigt einen phosphorischen Schein, der eben so bei dem Schmelzen des Realgars und rothen Arsenikglases wahrgenommen wird. Bei einem künstlich dargestellten, vollkommen glasigen, halbdurchsichtigen Auripigment von hyazinthrother Farbe und citronengelbem Pulver fand ich das specifische Gewicht bei der Temperatur des destillirten Wassers von 15° R. bei einer Wägung 2,762, bei einer zweiten 2,761; wogegen das eigenthümliche Gewicht des natürlichen blättrigen Rauschgelbs nach Karsten 3,459 ist. Die Härte ist der des Kalkspaths gleich, = 3, wogegen die Härte des blättrigen Rauschgelbs = 1,5. Das Auripigment entspricht also nicht blofs im stöchiometrischen Verhältnisse der Mischung der arsenigen Säure, sondern erscheint auch darin der letzteren analog, dafs ihm sowohl ein krystallinischer, als auch ein amorpher Aggregatzustand eigen ist, und dafs es im letzteren geringere Dichtigkeit aber gröfsere Härte als im krystallinischen Zustande besitzt. In der Natur scheint das Auripigment nur krystallinisch vorzukommen.

Die arsenige Säure nimmt sowohl im krysallinischen als auch im amorphen Zustande Schwefelarsenik in unbestimmten Mengen auf, und erscheint dadurch in verschiedenen Nuançen roth oder gelb gefärbt. Diese Verbindung, welche wohl nur als ein Gemenge von arseniger Säure mit Realgar oder Auripigment zu betrachten seyn dürfte, kann man an den Krystallen der arsenigen Säure wahrnehmen, welche sich bei dem Rösten arsenikalischer Erze und Hüttenproducte erzeugen, wie ich es namentlich auf der Ockerhütte am Unterharz, und in früherer Zeit besonders auch bei dem Rösten des Steins auf der St. Andreasberger Silberhütte beobachtet habe. Das Arsenikglas, welches zu Reichenstein in Schlesien dargestellt wird, ist wegen

des dem dortigen Arsenikalkiese innig beigemengten Magnet- oder Schwefelkieses immer durch etwas Schwefelarsenik verunreinigt, und mehr oder weniger stark gelblich gefärbt. Es geht indessen im Handel als weifses Glas, und wird auch — nach einer von dem Hrn. Hüttenmeister Seidensticker mir mitgetheilten Bemerkung — weifs, sobald es die Durchsichtigkeit verliert. Absichtlich wird für den Handel ein *gelbes Arsenikglas* durch Sublimation von Arsenikmehl mit etwas Schwefel dargestellt *). Das von mir unter dem Namen *schlackiges Rauschgelb* beschriebene Mineral **), welches als secundäres Gebilde in der oberen Förste der Grube Katharina Neufang zu St. Andreasberg vorgekommen ist, hat sich jetzt bei genauerer Untersuchung als eine solche Verbindung von arseniger Säure und Schwefelarsenik ausgewiesen, und wird daher künftig bei dem *Arsenikglase* aufzuführen seyn. Ein ganz ähnliches Product ist mir in früherer Zeit bei dem Rösten des Steins auf St. Andreasberger Silberhütte vorgekommen.

Ueber die Krystallformen einiger organischen Körper; von *H. Dauber.*

(Fortsetzung zu S. 65, Bd. LXXI dieser Annalen.)

Von Prof. Wöhler, dessen Güte ich auch die schönen Präparate verdanke, welche als Material zu den folgenden Bestimmungen gedient haben, zur Fortsetzung dieser Arbeit aufgefordert, habe ich es mir hauptsächlich zur Aufgabe gemacht durch

*) Siehe Karsten's System der Metallurgie IV, S. 574.

**) Norddeutsche Beiträge zur Berg- und Hüttenkunde IV, S. 84.

zahlreiche und sorgfältig angestellte Winkelmessungen die Axenverhältnisse der Grundformen der verschiedenen Krystallreihen mit einiger Genauigkeit zu ermitteln, als einen Beitrag zur Lösung der Frage ihrer Irrationalität.

5. *Nicotinquecksilberchlorid.* Grofse glänzende Krystalle des zwei und zweigliedrigen Systems : eine Combination zweier Verticalprismen mit den Endflächen derselben Zone und einem Horizontalprisma, dessen Querschnitt Richtung eines sehr deutlichen Blätterdurchganges ist.

Beobachtungen.

I. Neigung der Fläche des einen Verticalprismas gegen die erste Nebenaxe, $= \alpha$.

II. Neigung der Fläche des andern Verticalprismas gegen dieselbe Richtung, $= \beta$.

III. Neigung der beiderlei verticalen Prismenflächen gegen einander, $= \gamma$.

IV. Neigung der Fläche des Horizontalprismas gegen die erste Nebenaxe, $= \delta$.

I.	II.
39° 40′	58° 55′
39° 40′ 10″	58° 55′ 33″
39° 41′ 10″	$\beta =$ 58° 55′ 17″.
$\alpha =$ 39° 40′ 27″.	

III.	IV.
160° 42′ 38″	32° 57′ 21″
160° 42′ 41″	32° 57′ 27″
160° 43′ 50″	$\delta =$ 32° 57′ 24″.
160° 44′ 42″	
$\gamma =$ 160° 43′ 28″.	

Die Vergleichung der Tangenten von α und β ergiebt folgende einfache Beziehung :

$$\frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha} = 2{,}00025 = 2 \text{ zu setzen.}$$

Diefs Resultat garantirt zugleich die Genauigkeit der Beobachtungen I. und II., während der für den Winkel γ erhaltene Werth zu verwerfen ist, weil er zur Differenz von β und α addirt nicht, wie er sollte, 180° giebt. Es bleiben also zur Bestimmung von α die Werthe:

39° 40′ 27″ und
39° 40′ 40″ (aus β nach der Voraussetzung $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \beta$ berechnet)

α = 39° 40′ 33″ im Mittel.

Nimmt man aus IV. δ = 32° 57′ 24″ hinzu, so berechnet sich das Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1 : 1{,}54242 : 1{,}28044$$
$$1 : 1{,}542779 : 1{,}279204 = \tfrac{11}{12}\sqrt{\tfrac{1}{2}} : 1 : \tfrac{1}{4}\sqrt{11}.$$

Betrachtet man die Octaëder $\sqrt{\frac{1}{2}} : 1 : \sqrt{11}$ als Grundform, so ist die Combination folgende:

$\infty a : b : \frac{1}{2} c$
$\infty a : b : \frac{1}{4} c$
$\infty a : b : \infty c$
$\infty a : \infty b : c$ (Spaltungsrichtung)
$\frac{11}{12} a : b : \infty c$.

6. *Hippursäure* (aus Chlorwasser, mit welchem sie zur Entfärbung behandelt war, auskrystallisirt). Milchweifse Krystalle des zwei und zweigliedrigen Systems, eine Combination der dreierlei Prismen darstellend, welche durch Abstumpfung der Kanten der Grundform entstehen.

Zu den folgenden Messungen diente ein und derselbe Krystall.

Beobachtungen.

Winkel des Verticalprismas.

1) $\overset{1}{p} : \overset{2}{p}$ = 80° 9′ 7″
2) $\overset{3}{p} : \overset{4}{p}$ = 80° 6′ 31″
3) $\overset{1}{p} : \overset{4}{p}$ = 99° 41′ 30″
4) $\overset{2}{p} : \overset{3}{p}$ = 100° 1′ 44″

359° 58′ 52″.

Winkel der (auf die Kante 1) aufgesetzten) Fläche $\breve{p}$ des Brachydiagonalprismas mit den vier verticalen Prismenflächen $\overset{1}{p}$, $\overset{2}{p}$, $\overset{3}{p}$, $\overset{4}{p}$.

$$
\begin{aligned}
5)\ \breve{p} : \overset{1}{p} &= 114^\circ\ 45'\ 49''\\
6)\ \breve{p} : \overset{3}{p} &= \underline{\ 65^\circ\ 14'\ 28''}\\
&\ 180^\circ\ \ 0'\ 17''.\\
7)\ \breve{p} : \overset{2}{p} &= 114^\circ\ 50'\ 33''\\
8)\ \breve{p} : \overset{4}{p} &= \underline{\ 65^\circ\ \ 7'\ 51''}\\
&\ 179^\circ\ 58'\ 24''.
\end{aligned}
$$

Aus den gut übereinstimmenden Beobachtungen 1) und 2) ist der Winkel des Verticalprismas $\alpha = 80^\circ\ 7'\ 54''$ zu entnehmen.

Um für einen der Werthe 5) bis 8) eine besondere Wahrscheinlichkeit zu erhalten wurde, an zwei anderen schön ausgebildeten Individuen, der Combinationskantenwinkel zwischen dem verticalen und makrodiagonalen Prisma gemessen. Dieser Winkel betrug im Mittel aus beiden Beobachtungsreihen, deren Resultate nur um ungefähr 2′ auseinander lagen, $56^\circ\ 47'\ 46''$, woraus, wenn $\alpha = 80^\circ\ 7'\ 54$, die Neigung der Fläche des brachydiagonalen Prismas gegen die des verticalen $\beta = 65^\circ\ 9'\ 3''$ gefunden wird. Legt man also $\beta = 65^\circ\ 9'\ 15''$ (das Mittel aus dem zuletzt abgeleiteten Werthe und der Beobachtung 7)) und α wie bereits festgestellt der Rechnung zum Grunde, so gelangt man zu folgendem Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1 : 0{,}97603 : 1{,}16047$$

$$1 : 0{,}97590 : 1{,}160577 = \tfrac{1}{2}\sqrt{3} : \sqrt{\tfrac{5}{7}} : \tfrac{3}{7}\sqrt{\tfrac{11}{2}}.$$

Schmidt in Dorpat hat auf seine in einem kleinen Werke „De microcrystallometria“ auseinandergesetzte Methode mikroscopische Krystalle von Hippursäure gemessen. Seine Beobachtungen gaben den Winkel des verticalen Prismas = 80° 26′, den des brachydiagonalen am Pol der Hauptaxe = 94° 50′. Aus diesen Daten berechnete er den Winkel des Macrodiagonal

prismas zu 85° 14′, fand ihn aber bei angestellter Messung um 18′ kleiner, nämlich = 84° 56′. Letzterer Werth wird genau erhalten, wenn man den Winkel des verticalen Prismas = 80° 8′ annimmt. Corrigirt man danach die von Schmidt angegebenen Axenlängen

$$a' : b' : c' = 0{,}919 : 0{,}846 : 1 = 1 : 0{,}9201 : 1{,}0882,$$

so werden dieselben $a' : b' : c' = 1 : 0{,}91526 : 1{,}0882$

$$a' : b' : c' = \tfrac{18}{13}\, a : b : c.$$

7. *Furfurin.* Kleine concentrisch gruppirte Prismen des zwei und zweigliedrigen Systems mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und Endfläche der Hauptaxe. Spaltungsrichtung ist der brachydiagonale Hauptschnitt.

(Die Krystalle spiegelten schlecht; bei Lampenlicht gelang es jedoch einige Beobachtungen zu machen.)

Prismenwinkel.

96° 56′	im Mittel 97° 10′.
97° 8′	
97° 10′	
97° 26′	

Hiernach ist das Verhältnifs der Nebenaxen :

$$b : c = 1 : 0{,}8821$$

$$1 : 0{,}881915 = 1 : \tfrac{1}{3}\sqrt{7}.$$

8. *Piperin.* Die gewöhnliche Form dieses Körpers ist ein rhombisches Prisma mit symmetrisch auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzter schiefer Abstumpfung, zuweilen noch mit gerader Abstumpfung der scharfen Seitenkanten.

Beobachtungen.

Zur Bestimmung des Prismenwinkels wurden zunächst bei fünf Krystallen A, B, C, D, E alle vier sich zu 360° ergänzende Winkel gemessen.

A.	B.	C.
84° 43′ 10″	84° 12′	84° 40′ 44″
84° 49′ 45″	84° 29′ 33″	84° 43′ 32″
95° 10′ 18″	95° 32′ 27″	95° 9′ 19″
95° 18′ 27″	95° 45′ 16″	95° 23′ 46″
360° 1′ 40″	359° 59′ 16″	359° 57′ 21″

D.	E.
84° 44′ 30″	84° 40′ 57″
84° 55′ 50″	84° 44′ 6″
95° 9′ 45″	95° 8′ 44″
95° 11′ 23″	95° 26′ 8″
360° 1′ 28″	359° 59′ 55″.

Ueberhaupt wurden folgende Werthe des Prismenwinkels beobachtet:

	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.
	12		36	14	43	32	49	42	50	58
	14	44	37	50	44	6	49	45	51	16
	15		40	44	44	30	50	15	54	30
84°	27	33	40	57	45	35	50	24	55	
	29	33	41	33	48	37	50	41	55	50
	33	52	43	10	49	30	50	57.		

Das Mittel aus allen Beobachtungen ist 84° 42′ und wenn man nur die in der Nähe dieses Werthes gelegenen aushebt, wie die Klammern es andeuten, 84° 42′ 39″.

Die Neigung der schiefen Endfläche gegen die Prismenfläche wurde im Mittel aus folgenden Beobachtungen = 75° 30′ 32″ erhalten.

	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.
	18		24		26	34	36	55	44	46
	18	51	24	8	27		37	19	45	20
	19	30	24	12	30	30	37	36	45	52
75°	21		26		31	9	38	55		
	21	13	26	27	31	13	39			
	23	36	26	27	35	16	43	26.		

Die Rechnung führt nun zu folgendem Verhältnifs der rechtwinkligen Axen:

$$a : b : c = 1 : 2{,}77867 : 3{,}04777$$
$$1 : 2{,}77746 : 3{,}046514 = \tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{7}{6}} : \sqrt{\tfrac{4}{4}} : \tfrac{1}{3}\sqrt{11}.$$

Diese einfachen Zahlenwerthe lassen fast vermuthen, dafs die Form eine zwei und zweigliedrige sey, welche nur durch Verdrängung einzelner Flächen einen anderen Character angenommen hat, wie diefs z. B. auch bei der Hippursäure der Fall ist, deren Horizontalprismen nicht selten bis auf ein einziges Flächenpaar verschwinden.

9. *Kupfercyanür* *). Sehr kleine Krystalle des zwei und eingliedrigen Systems, von aufserordentlichem Glanz und prächtigem Farbenspiel. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und symmetrisch auf diese aufgesetzter schiefer Endfläche. Dieser Endfläche parallel ist die Spaltbarkeit ausgezeichnet.

Beobachtungen.

I. Makrodiagonale Abweichung, $= \alpha$.

	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.
	24	45	39		46	20	50	34	52	45
	24	53	44	23	47	10	50	39	52	47
	25	54	45	20	47	34	50	47	53	38
36°	29	43	45	33	48	56	51	16	54	10
	36	16	45	51	49		51	54	60	54
	36	50	46		50	8	52	39	69	
									69	10.

*) Mit Krystallwasser; erhalten durch freiwillige Zersetzung der Auflösung des Wasserstoff-Kupfercyanürs. Wird noch näher untersucht.

W.

II. Neigung der schiefen Endflächen gegen die Prismenfläche, $= \beta$.

	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.
70°	12	18	14	47	16	3	17	36	19	25
	13	3	15		16	36	18		20	42
	13	20	15	51	16	43	18	29		
	13	58	16		16	48	18	40		
	14	42	16	2	16	53	19	14.		

III. Prismenwinkel, $= \gamma$.

	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.	Min.	Sec.
111°	16	14	27	8	28	9	31		32	33
	20	47	27	25	28	21	31	25	33	16
	24	57	27	41	28	45	32		34	
	27	7	27	46	29	50	32	20.		

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich folgende mittlere Werthe :

I. $\alpha =$ 36° 46′ 54″ aus sämmtlichen Beobachtungen.
$\alpha =$ 36° 49′ 24″ aus den gut übereinstimmenden eingeklammerten Beobachtungen.

II. $\beta =$ 70° 16′ 22″ aus sämmtlichen Beobachtungen.
$\beta =$ 70° 16′ 22″ aus den eingeklammerten Beobacht.

III. $\gamma =$ 111° 28′ 27,6″ aus sämmtlichen Beobachtungen.
$\gamma =$ 111° 27′ 47,7″ aus den eingeklammerten Beobacht.

Geht man von den Werthen $\beta =$ 70° 16′ 22″ und $\gamma =$ 111° 27′ 47,7″ aus, so erhält man durch Rechnung α sehr gut mit dem letzten der oben angegebenen Beobachtungswerthe übereinstimmend, nämlich = 36° 49′ 54″ und das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale :

$$b : c = 1 : 0{,}5453484$$
$$1 : 0{,}5453307 = 3\sqrt{\tfrac{11}{18}} : \sqrt{\tfrac{1}{2}}.$$

Ueber die aus Cyanursäure und Aether entstehenden Verbindungen;

von Dr. *Limpricht*,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Göttingen *).

Die letzten Untersuchungen von Wöhler über die Cyanursäure **) haben mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit dargethan, dafs die Zusammensetzung dieser Säure durch $C_6 N_3 HO_4$ ausgedrückt wird, dafs also 1 Aeq. Wasserstoff zu ihrer Constitution gehört und dafs sie eine zweibasische Säure ist. Diese Ansicht ist neuerlich von Hrn. Wurtz wieder in Abrede gestellt worden, auf den Grund einer von ihm entdeckten Aetherverbindung, die er durch Erhitzen eines Gemisches von cyanursaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali erhielt ***), und die gerade dadurch ein besonders grofses Interesse darbietet, dafs sie nach der Formel $C_6 N_3 O_3 + 3 C_4 H_5 O$ zusammengesetzt betrachtet werden kann, also die frühere Ansicht von der Constitution der Cyanursäure, wonach diese $C_6 N_3 O_3$ und eine dreibasische Säure ist, zu bestätigen scheint. Wiewohl bei einem so ausgezeichneten Chemiker wie Wurtz, an der Richtigkeit der von ihm gefundenen analytischen Resultate nicht zu zweifeln war, so war doch in den Angaben über das Verhalten dieses Körpers keine Thatsache zu finden, welche mit Gewifsheit die Annahme rechtfertigte, derselbe sey wirklich die Verbindung der dreibasischen Cyanursäure, $C_6 N_3 O_3$, mit 3 Aeq. Aethyloxyd. Zur Lösung dieser Zweifel habe ich auf Veran-

*) Vorläufige Notiz aus einer ausführlicheren Arbeit, mit welcher der Verfasser noch beschäftigt ist und die er als Dissertation publiciren wird. *W.*

**) Diese Annal. Bd. LXII, S. 24.

***) Compt. rend. 1848, XXVI, XXVII, XXVIII.

lassung des Hrn. Prof. Wöhler über diesen Gegenstand eine Untersuchung vorgenommen, aus der ich folgern zu können glaube, dafs die von Wurtz entdeckte Verbindung, obgleich sie in der That die von ihm angegebene quantitative Zusammensetzung hat, doch weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthält, also nicht als die Aethyloxydverbindung von dreibasischer Cyanursäure betrachtet werden kann, ihr Daseyn also nicht die neuere Ansicht von der Constitution der Cyanursäure zu widerlegen vermag.

Es geht dieses zunächst aus dem Verhalten dieses Körpers zu Alkalien hervor. Nach allen bisherigen Erfahrungen werden alle wahren Aethylverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien auf die Weise zersetzt, dafs sich ein Salz von der darin enthaltenen Säure bildet, und das Aethyl oder Aethyloxyd als Alkohol zum Vorschein kommt.

Wurtz selbst hatte schon gefunden, dafs bei Behandlung seines Cyanuräthers mit Kalilauge nicht Cyanursäure und Alkohol, sondern Kohlensäure und Aethylamin erhalten werden. Ich habe dieses Verhalten bestätigt gefunden, jedoch dabei die Beobachtung gemacht, dafs der Bildung von Kohlensäure und Aethylamin die Bildung eines andern Körpers vorangeht. Diefs läfst sich besser beobachten, wenn man Barytwasser statt der Kalilauge anwendet. Beim Kochen damit nimmt der Cyanuräther 3 Aeq. Wasser auf, giebt 3 Aeq. Kohlensäure an den Baryt und es bleibt, nach der Entfernung des Baryts und dem Abdampfen, ein terpentinartiger Körper von der Zusammensetzung $C_{15}\,H_{18}\,N_3\,O_3$. Er destillirt bei 170° zum Theil unverändert über, zum Theil setzt er sich in 1 Aeq. Aethylamin und einen andern weniger flüchtigen Körper um.

$C_{15}\,H_{18}\,N_3\,O_3$ zerfällt in $C_4\,H_7\,N + C_{11}\,H_{11}\,N_2\,O_3$.

Diese Umsetzung findet rascher bei 200° statt. Der feste Körper zeigt weder saure noch alkalische Reaction und kann mit keinem andern Körper verbunden werden. Er schmilzt bei

bei 106°, sublimirt bei etwa 250°. Mit Kalilauge gekocht nimmt er Wasser auf und zerfällt in Kohlensäure und Aethylamin.

$$C_{11}\ H_{11}\ N_2\ O_3 + 3\ HO = 3\ CO_2 + 2\ C_4\ H_7\ N.$$

Ich habe mich überzeugt, dafs mit Kalilauge dieselben Producte entstehen; denn unterbricht man den Procefs, noch ehe er zu Ende geführt ist, so findet man im Rückstande sowohl den dickflüssigen Körper $C_{15}\ H_{18}\ N_3\ O_3$, als auch den krystallinischen $C_{11}\ H_{11}\ N_2\ O_3$. Kali in absolutem Alkohol gelöst zu einer gleichen Lösung von Cyanuräther gesetzt, verursacht nach einiger Zeit schon in der Kälte einen Niederschlag von kohlensaurem Kali.

Im Laufe der Untersuchung habe ich verschiedene andere Körper aufgefunden, für deren näheres Studium es mir aber jetzt an Material fehlte, obgleich ich bei dieser Arbeit eine Quantität Cyanursäure verbrauchte, die ich aus mindestens 6 Pfund reinem Harnstoff dargestellt hatte.

Nur einen von diesen Körpern, den ich näher untersucht habe, und der mit dem von Wurtz entdeckten in naher Beziehung steht, will ich hier noch etwas ausführlicher beschreiben. Die empirische Formel für diesen Körper ist $C_{14}\ H_{11}\ N_3\ O_6$, während der sogenannte Cyanuräther von Wurtz $C_{18}\ H_{15}\ N_3\ O_6$ ist. Wenn dieser letztere, wie also Wurtz wirklich annimmt, als $C_6\ N_3\ O_3 + 3\ C_4\ H_5\ O$ betrachtet wird, so könnte die Zusammensetzung des von mir beobachteten durch

$$C_6\ N_3\ O_3 + \left\{ \begin{matrix} 2\ C_4\ H_5\ O \\ HO \end{matrix} \right.$$

vorgestellt werden.

Er wird bei der Bereitung des Wurtz'schen Cyanuräthers erhalten, und geht, wie es scheint, mit Methylamin verbunden bei verstärkter Hitze am Ende der Operation aus dem Gemenge von ätherschwefelsaurem und cyanursaurem Kali über. Da diese Verbindung nicht krystallisirt, so bleibt sie in der Mutter-

lauge des Cyanuräthers. Durch Kochen mit Barytwasser wird sie zersetzt, das Methylamin entweicht und der neue Körper krystallisirt aus der mittelst Schwefelsäure vom Baryt befreiten Flüssigkeit in schönen sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung. In heifsem Wasser, Weingeist und Aether ist er ziemlich leicht löslich, aus diesen beiden krystallisirt er in stumpfen Rhomboëdern. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Bei 173° schmilzt er und kann in höherer Temperatur unverändert sublimirt werden.

Weder in trocknem Ammoniakgas, noch in Salzsäuregas nimmt er an Gewicht zu. In Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser löst er sich leichter, als in Wasser, krystallisirt aber mit seinen vorigen Eigenschaften wieder heraus. Die heifse ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, läfst beim Erkalten nadelförmige Krystalle fallen, deren Zusammensetzung $C_{14}\ H_{10}\ N_3\ O_5 + AgO$ ist; sie giebt ebenfalls mit Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydullösungen krystallinische Niederschläge. Mit Kali und Baryt konnten selbst dann keine Verbindungen erhalten werden, als die Silberverbindung genau mit Chlorkalium oder Chlorbarium ausgefällt wurde.

Die Bleiverbindung mit ätherschwefelsaurem Kali gemengt der trocknen Destillation unterworfen, liefert den Wurtz'schen Cyanuräther.

Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt dieser Körper Aethylamin.

Aus diesem Körper läfst sich eben so wenig wie aus dem von Wurtz entdeckten, Cyanursäure oder Alkohol abscheiden, obgleich er, wie erwähnt, als $C_6\ N_3\ O_3 + \left\{ \begin{matrix} 2\ C_4\ H_5\ O \\ HO \end{matrix} \right.$, also als ein zweiter Aether der dreibasischen Cyanursäure mit 1 Aeq. Wasser statt des dritten Aetheratoms, oder auch als der Aether der als zweibasisch genommenen Cyanursäure, nämlich als $C_6\ N_3\ H\ O_4 + 2\ C_4\ H_5\ O$, betrachtet werden könnte.

Wie die wahre Constitution dieser Körper ist, kann, wie ich glaube, gegenwärtig nicht entschieden werden. Jedenfalls aber scheint es mir ausgemacht, dafs sie weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthalten. Schon ihre Entstehung bei einer so hohen Temperatur, bei der, wie die Erfahrung gezeigt hat, Cyanursäure und Aethyloxyd stets eine Metamorphose erleiden, liefs im Voraus schliefsen, dafs sie diese Verbindungen nicht mehr als solche enthalten können. Am ersten noch könnte man sie mit der Isäthionsäure vergleichen, die aus dem mit Aethyloxyd isomeren Aether gebildet zu werden scheint, und aus der ebenfalls weder Aether noch Alkohol abgeschieden werden kann.

Methode zur Darstellung reiner Titansäure.

Unter den bekannten Methoden, die Titansäure rein und eisenfrei darzustellen, halte ich die aus reinem Titanchlorid für die zweckmäfsigste. Man bereitet es auf die bekannte Art durch Glühen eines Gemenges von Rutilpulver und Kohle in trocknem Chlorgas, giefst es vom Eisenchlorid ab in eine tubulirte Retorte auf blankes Kupfer oder Quecksilber, womit man es eine Zeit lang in Berührung läfst, und destillirt es dann vorsichtig davon ab. Es wird dann allmälig, unter Vermeidung von Erhitzung und dadurch entstehender Trübung, mit Wasser vermischt und aus der Lösung die Titansäure als Ammoniaksalz gefällt.

Indessen scheint mir folgendes Verfahren weniger umständlich und leichter ausführbar zu seyn : Man schmilzt den sehr fein geriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren

Kali's zusammen, pulverisirt die Masse und löst sie in einer Platinschaale in der erforderlichen Menge verdünnter Flufssäure auf. Hierdurch bildet sich das von Berzelius beschriebene, sehr schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches sich in Schuppen abzuscheiden beginnt. Man erhitzt dann die Masse, erforderlichen Falles unter Zufügung von noch mehr Wasser, zum Sieden, bis sich das Salz wieder aufgelöst hat und filtrirt dann siedendheifs, wozu man sich gläserner Gefäfse bedienen kann, wenn man einen unnöthigen Ueberschufs von Flufssäure vermieden hat. Eeim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Salzes in glänzenden Krystallschuppen ab, so dafs die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht. Man filtrirt das Salz ab, drückt es zusammen, wäscht es einige Mal mit kaltem Wasser aus, prefst es zwischen Löschpapier und reinigt es vollkommen durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Nach dem Trocknen bildet es eine dem Cholesterin ähnliche, perlmutterglänzende, blättrige Masse. Aus seiner heifs bereiteten Lösung in Wasser wird durch kaustisches Ammoniak schneeweifses, mit Schwefelammonium vollkommen weifs bleibendes titansaures Ammoniak gefällt, welches in Salzsäure leicht löslich ist und durch Glühen, unter Ammoniakentwickelung und Verglimmen, reine Titansäure giebt.

Dieses Fluortitankalium hat die sonderbare Eigenthümlichkeit, aus einer kalten Lösung in Wasser durch Ammoniak nicht sogleich gefällt zu werden. Erhitzt man sie aber, so wird der Titangehalt vollständig ausgefällt. Diesen Umstand kann man mit Vortheil benutzen, um aus der von seiner Bereitung übrig bleibenden Mutterlauge das Eisen auszufällen und so auch aus dieser noch reine Titansäure zu erhalten. Man vermischt diese Mutterlauge mit verdünntem Ammoniak, indem man einen zu grofsen Ueberschufs davon vermeidet. Hierdurch wird alles Eisenoxyd mit nur sehr wenig Titansäure ausgefällt. Die Flüssigkeit mufs nun sogleich vom Eisenniederschlag abfiltrirt wer-

den, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur auch die Titansäure nach einiger Zeit niederzufallen anfängt. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und dadurch alle Titansäure als reines titansaures Ammoniak gefällt.

Eben so anwendbar ist diese Methode zur Darstellung von reiner Titansäure aus Titaneisen. Nachdem man es mit kohlensaurem Kali geschmolzen hat, wird die Masse in verdünnter Flufssäure gelöst, wobei das meiste Eisenoxyd titanfrei zurückbleibt. Nachdem das meiste Fluortitankalium auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenhaltigen Mutterlaugen, zur höheren Oxydation des Eisens, mit Chlorwasser oder einem unterchlorigsaurem Alkali versetzt und dann wie eben behandelt. Vielleicht zeigt es sich bei näherer Prüfung und mit Beachtung gewisser Vorsichtsmaafsregeln, dafs diese Methode selbst zur quantitativen Analyse der Titaneisenarten anwendbar ist.

W.

Ueber die Gegenwart von Harnstoff und Hippursäure im Ochsenblut;

von *F. Verdeil* und *C. Dollfus.*

Wir haben uns die Aufgabe gestellt die Bestandtheile des Blutes zu untersuchen, die nur in geringer Menge in demselben vorkommen, und wir sind der Ansicht, dafs sie alle eine gewisse Wichtigkeit erlangen können, je nach dem physiologischen oder pathologischen Zustand des Individuums, dessen Blut der Untersuchung unterworfen wird.

Wir mufsten mit der Untersuchung des Ochsenbluts den Anfang machen, da wir zur Erlangung der ersten Aufschlüsse

über die Natur der gesuchten Stoffe einer bedeutenden Menge dieser Flüssigkeit bedurften. Nachdem einmal die verschiedenen Substanzen erkannt sind, ist es leicht, durch gute Methoden sie auch in kleineren Quantitäten dieser Flüssigkeit nachzuweisen.

Um versichert zu seyn keine Zersetzungsproducte zu erhalten, haben wir die Anwendung von Reagentien, welche die Blutsubstanzen verändern konnten, vermieden; wir haben immer im Wasserbad abgedampft, so dafs die Flüssigkeit niemals siedete. In manchen Fällen waren wir selbst genöthigt das Verdunsten im leeren Raum vorzunehmen.

Die erste Operation, welche wir vornahmen, bestand in der Entfernung des Fibrins, was durch Schlagen des noch warm aus dem Körper des Thieres aufgesammelten Bluts bewirkt wurde. Das fibrinfreie Blut wurde hierauf, mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt, im Wasserbade erwärmt, bis das Albumin und der Farbstoff coagulirt waren. Der coagulirte Theil wurde durch Leinwand von der Flüssigkeit getrennt; letztere ist von einer durch die Wärme nicht gerinnbaren Substanz etwas gefärbt. In einer Porcellanschale wurde die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit seinem gleichen Volum Alkohol vermischt, wobei sogleich ein reichlicher Niederschlag entstand. Man fügte so lange Alkohol zu, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wurde, überliefs das Gemenge 24 Stunden sich selbst und trennte hierauf die Flüssigkeit von dem Niederschlag, welchen man mit Alkohol auswusch. Letzterer besteht aus einer albuminartigen Substanz, welche in Wasser sich wieder löst; es ist gewöhnliches Albumin, welches beim Erhitzen nicht vollständig coagulirt wurde.

Der Niederschlag enthält aufserdem Chlornatrium und phosphorsaures Natron. Löst man ihn wieder in Wasser auf und setzt essigsaures Bleioxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser

Niederschlag. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird von basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Letzterer Niederschlag besteht aus dem Bleisalz einer stickstofffreien organischen Säure, welche mit den durch Oxydation des Zuckers entstehenden Säuren Aehnlichkeit besitzt. Wir haben bis jetzt nicht genug davon erhalten, um es der Analyse unterwerfen zu können. Mit Kupferoxyd bildet diese Säure ein krystallinisches Salz, welches bei 140° sich unter Hinterlassung von metallischem Kupfer zersetzt. Es verbrennt unter Verbreitung eines entschiedenen Caramelgeruchs.

Die alkoholische Lösung, welche die durch Alkohol nicht gefällten Substanzen des Bluts gelöst enthält, wird destillirt. Wenn aller Alkohol entfernt ist, versetzt man die sehr concentrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich sogleich eine unlösliche Substanz ab, welche sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiefst. Man bemerkt zugleich einen starken, stechenden Geruch, der demjenigen der flüchtigen Säuren der Butter ähnlich ist. Untersucht man die abgeschiedene Substanz unter dem Mikroscop, so findet man sie aus Fettkügelchen und undeutlichen Krystallgruppen bestehend, welche selbst ein fettiges Aussehen zeigen und das Licht schwach polarisiren. Es finden sich auch einige tief-rothe, undurchsichtige Massen, welche die Form der von Virchow *) unter dem Namen Hämatoidin beschriebenen Krystalle besitzen, nur sind sie weniger durchscheinend. Der gröfsere Theil der Fettkugeln besteht aus Oelsäure, welche in dem Blut mit Natron verbunden war.

Die Flüssigkeit wird abfiltrirt. Da die überschüssige Schwefelsäure vielleicht zersetzend auf einige Substanzen des Bluts einwirken könnte, so nehmen wir dieselbe durch kohlensauren Kalk weg, verdampfen hierauf zur Trockne und ent-

*) In dessen Archiv f. path. Chem. Bd. I, S. 388.

fernen die letzten Antheile von Wasser durch Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure im leeren Raume. Die vollkommen trockne Masse wird mit kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen, worin sich fast nur der Harnstoff löst, welcher aus der alkoholischen Lösung krystallisirt. Ist der Rückstand nicht ganz trocken und der Alkohol nicht wasserfrei und kalt, so löst sich ein Gemenge auf, woraus Nichts krystallisirt, und welches keine entschiedene Reaction des Harnstoffs unter dem Mikroscop, mit Salpetersäure oder Oxalsäure liefert.

Die Elementaranalyse ergab die Identität der erhaltenen Krystalle mit Harnstoff :

0,3129 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2212 Grm. Kohlensäure und 0,1886 Grm. Wasser.

In 100 Theilen übereinstimmend mit der Formel des Harnstoffs :

	$C_2\ N_2\ H_4\ O_2$	gefunden
Kohlenstoff	20,00	19,27
Wasserstoff	6,67	6,68.

Nach Entfernung des Harnstoffs durch Behandlung mit kaltem Alkohol zieht man den Rückstand von Neuem mit einer Mischung von Alkohol und Aether in der Wärme aus. Es löst sich hierbei eine beträchtliche Menge von hippursaurem Kalk auf, welcher sich beim Verdampfen in strahlenförmig krystallisirten Nadeln abscheidet. Das Kalksalz kann man durch eine Säure zersetzen, und die abgeschiedene Hippursäure durch wiederholte Krystallisationen rein erhalten.

Die Elementaranalyse lieferte den Beweis, dafs die aus Blut abgeschiedene Säure Hippursäure ist :

0,3055 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6129 Grm. Kohlensäure und 0,1188 Grm. Wasser.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der für die Hippursäure berechneten überein :

	$C_{18}H_9NO_6$	gefunden
Kohlenstoff	54,50 *)	54,73
Wasserstoff	4,71	4,32.

In dem warmen Alkohol lösen sich immer auch die Kalksalze flüchtiger Säuren auf, welche man durch den eigenthümlichen Geruch erkennt, der sich auf Zusatz von Säure entwickelt.

Ueber einige Salze der arsenigen Säure;

von *James Stein.*

Obgleich der saure Character der arsenigen Säure ziemlich entschieden ausgesprochen sich zeigt, so ist doch die Zusammensetzung erst weniger Salze derselben hinreichend bekannt. Es mag diefs zum Theil darin seine Ursache haben, dafs die Säure sich in wechselnden Verhältnissen mit den Basen verbindet, und dafs die Zusammensetzung der Salze durch verhältnifsmäfsig geringfügige Umstände geändert wird, wie z. B. durch einen geringen Ueberschufs an Säure oder an Basis in der Lösung, wodurch eine alkalische Reaction der Salze sich nur schwierig vermeiden läfst. Vor Kurzem haben Pasteur und Filhol **) eine Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht, welche indessen über die Verbindungen der alkalischen Erden mit arseniger Säure nur wenig Aufschlufs giebt. Die von mir untersuchten Salze sind gröfstentheils von denen jener Chemiker verschieden.

*) Die gefundenen Zahlen entsprechen in dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte dem hippursauren Kalk nicht der krystallisirten Hippursäure, welche 60,34 pC. Kohlenstoff und 5,02 pC. hätte liefern müssen. D. Red.

**) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 308.

Die arsenigsauren Salze mit alkalischer Basis sind in jedem Verhältnifs in Wasser löslich, die der alkalischen Erden lösen sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Säuren und in Alkalien, die der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Salze enthalten gewöhnlich Wasser, wovon nur ein Theil bei 100° weggeht.

Ich habe folgende arsenigsaure Salze untersucht.

Arsenigsaures Ammoniak, $2 \, N \, H_4 \, O, As \, O_3$. Es wird durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf arsenige Säure in kleinen Krystallen erhalten, welche man mit Alkohol oder Aether, worin sie unlöslich sind, auswaschen kann. An der Luft werden sie schnell zersetzt, indem sie sämmliches Ammoniak verlieren. Zur Analyse stellte ich das Salz unter Anwendung von überschüssigem Ammoniak dar, und wusch es mit Aether aus. Es wurde hierauf durch Pressen zwischen mehreren Lagen Filtrirpapier getrocknet und zur Vermeidung eines Verlustes an Ammoniak in verdünnter Salzsäure gewogen. Die arsenige Säure wurde aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, und in dem Filtrat das Ammoniak in der Form von Platinsalmiak bestimmt. Auch durch Stehenlassen einer gewogenen Menge des Salzes über concentrirter Schwefelsäure bis das Gewicht derselben nicht mehr abnahm habe ich dieselbe Zusammensetzung gefunden, nämlich in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
$As \, O_3$	99	65,56	65,15
$2 \, N \, H_4 \, O$	52	34,44	34,85
	151	100,00	100,00.

Die Lösung dieses Salzes, welche mit einem kleinen Ueberschufs von arseniger Säure versetzt wurde, um freies Ammoniak zu vermeiden, habe ich zur Darstellung einiger unlöslichen Salze durch doppelte Zersetzung, angewendet. Der geringe Ueberschufs der arsenigen Säure tritt hierbei nicht in die

Verbindung ein. Pasteur hat ein mit dem vorhergehenden übereinstimmendes Salz beschrieben.

Arsenigsaurer Baryt. Setzt man zu einer Lösung von arseniger Säure Barytwasser bis kein Niederschlag mehr entsteht, so fällt arsenigsaurer Baryt als weifse flockige Masse nieder. Zusatz von Weingeist vermehrt die Menge des Niederschlags. Ich sammelte das Salz auf dem Filter und wusch es mit verdünntem Alkohol aus, worin es indessen etwas löslich ist, so dafs man das Ende nicht leicht erkennen kann. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist die Formel des Salzes 2 BaO, AsO_3 + 4 HO. Bei 100° gehen 2 Aeq. Wasser weg, der Rest bei stärkerem Erhitzen, wobei zugleich metallisches Arsenik sublimirt, während der Rückstand arseniksauren Baryt enthält. Zur Analyse des Salzes erwärmte ich es mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, fällte den Baryt durch Schwefelsäure und bestimmte die arsenige Säure aus dem Filtrat in der Form von arsensaurer Ammoniak-Talkerde. Der ganze Wassergehalt des Salzes ergab sich aus dem Verlust. Ich erhielt bei der Analyse folgende Resultate :

	berechnet		gefunden
2 BaO	153,4	53,15	53,35
AsO_3	99	34,35	34,57
4 HO	36	12,50	12,08
	288,4	100,00	100,00.

Arsenigsaurer Strontian. Eine wässerige Lösung von arseniger Säure bringt in Strontianwasser keinen Niederschlag hervor, aber arsenigsaures Ammoniak fällt die Lösung von Strontiansalzen in weifsen Flocken, deren Menge auf Zusatz von Weingeist zunimmt. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und wird beim Verdampfen der wässerigen Lösung als feines, krystallinisches Pulver erhalten. Nachdem dieses Salz wie das vorhergehende ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet war, besafs es die Formel :

$$Sr\,O,\ As\,O_3 + 4\,HO.$$

Es verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser, und wird bei stärkerer Hitze ähnlich wie das Barytsalz zersetzt. Bei der Analyse dieses Salzes löste ich es in verdünnter Salzsäure, fällte die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff, löste den Niederschlag nebst dem Filter in Königswasser und fällte die Arsensäure durch Zusatz von Magnesialösung und Ammoniak. Der Strontiangehalt wurde als schwefelsaurer Strontian bestimmt.

	berechnet		gefunden
Sr O	52	27,82	29,22
As O_3	99	52,94	51,45
4 HO	36	19,24	19,33
	187	100,00	100,00.

Arsenigsaurer Kalk. Durch Fällung von arseniger Säure mit überschüssigem Kalkwasser erhält man wahrscheinlich ein Gemenge zweier Salze; die Analysen des Niederschlags zeigen nämlich auf die Formel 2 CaO, As O_3 berechnet einen Ueberschufs von Kalk, welcher auf eine Beimengung von 3 CaO, As O_3 hindeutet. In einem Ueberschufs von arseniger Säure löst er sich auf, oder wenn derselbe weniger beträgt als zur Lösung erforderlich ist, so bleibt ein Salz zurück, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich durch : 3 CaO, 2 As O_3 + 3 HO darstellen läfst. Es verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser und wird beim Glühen ähnlich wie die vorhergehenden Salze zersetzt. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

	berechnet		gefunden
3 CaO	84	27,2	26,1
2 As O_3	198	64,1	65,7
3 HO	27	8,7	8,2
	309	100,0	100,0.

Arsenigsaure Magnesia. Vermischt man Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und arsenigsaurem Ammoniak, so entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag.

Ist freies Ammoniak vorhanden, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag, welchen ich dadurch frei von beigemengter Magnesia erhalten habe, dafs ich die Magnesialösung zuerst mit so viel Salmiak versetzte, dafs in ihr durch Ammoniak keine Fällung mehr entstand, worauf ich arsenigsaures Ammoniak und Ammoniak zufügte, den Niederschlag auswusch und über Schwefelsäure trocknete. Ein allzugrofser Zusatz von Salmiak ist zu vermeiden, weil die arsenigsaure Magnesia in Salmiaklösung auflöslich ist. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Salz kein Wasser mehr, und auf 1 Aeq. arsenige Säure 3 Aeq. Magnesia. Die Analyse desselben geschah einfach in der Weise, dafs das Salz mit Königswasser gekocht und durch Ammoniak als arsensaure Magnesia-Ammoniak gefällt wurde. Es blieb hierbei Magnesia in Lösung, welche durch Zusatz von phosphorsaurem Natron gefällt werden kann. Die Analyse ergab :

	berechnet		gefunden
3 MgO	60	37,7	37,9
$As\ O_3$	99	62,3	62,1
		100,0	100,0.

Arsenigsaures Manganoxydul. Arsenigsaures Ammoniak bewirkt in Manganoxydullösung einen blafs rosenrothen Niederschlag, welcher an der Luft, selbst beim Auswaschen auf dem Filter, schnell braun wird. Setzt man ihn länger der Einwirkung der Luft in der Flüssigkeit oder auf dem Filter aus, so wird er schwarz. Bei abgehaltener Luft ausgewaschen und sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet, läfst sich seine Formel durch $3\ MnO,\ 2\ As\ O_3 + 5\ HO$ darstellen; er wird hierbei nur oberflächlich braun gefärbt. Bei 100° verliert er ein Atom Wasser. Seine Zersetzung in höherer Temperatur weicht von der der übrigen Salze ab, indem arsenige Säure sich verflüchtigt, während im Rückstand Arsen-Mangan und arsensaures Manganoxydul bleibt. Die Analyse des Salzes ergab die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
3 MnO	108	30,73	29,69
2 AsO_3	198	56,43	58,50
5 HO	45	12,84	11,81
	351	100,00	100,00.

Bei der Zersetzung des vorhergehenden Salzes habe ich die arsenige Säure in einer besonderen Form erhalten, welche vielleicht eine neue Modification dieser Säure ist. Dampft man nämlich arsenigsaures Manganoxydul mit einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure ab, so schlägt sich arsenige Säure in feinen, krystallinischen Flocken nieder. Die Krystalle besitzen so geringe Dimensionen, dafs sie selbst unter dem Mikroscop nicht deutlich von einander getrennt erscheinen, sondern schneeartige Flocken bilden. Sie lösen sich sehr schnell in Säuren, Alkalien und auch, doch weniger, in Wasser auf.

Daturin, in dem Harn mit Stramonium vergifteter Personen nachgewiesen;

von *Robert Allan.*

In dem „Lancet" vom 18. September 1847 habe ich einen Vergiftungsfall mit Datura Stramonium beschrieben, in welchem ich die Gegenwart von Daturin, in dem aus der Harnblase des Gestorbenen entnommenen Urin nachgewiesen habe. Ich habe seitdem in zwei anderen Fällen Gelegenheit gehabt den Harn von Personen zu untersuchen, welche böswillig mit derselben Pflanze vergiftet waren und in beiden Fällen hinlänglich das Vorhandenseyn von Daturin in diesem Secret nachgewiesen. Die Wichtigkeit eines derartigen Nachweises einer Vergiftung

mit Stramonium für die gerichtliche Medicin ist einleuchtend, wenn wir bedenken, dafs sich dasselbe mehrere Stunden nach dem Genufs des Mittels, während der Patient schon auf dem Wege der Genesung ist, entdecken läfst, wenn auch die erbrochenen Substanzen durch Personen entfernt worden seyn mögen, welche für die Zerstörung aller Spuren ihres Verbrechens interessirt sind. Ich will daher eine kurze Beschreibung der zwei erwähnten Fälle mittheilen.

I. Fall. Champah, indianischer Arbeiter, 40 Jahre alt, wurde von der Polizei auf der Strafse in bewufstlosem Zustande gefunden und in das Civilhospital von Mauritius den 6. Juli 1848 abgeliefert. Nach Anwendung der Magenpumpe und eines Purgirmittels kam der Patient in wenigen Stunden zu Bewufstseyn und wurde nach 4 Tagen geheilt entlassen.

Ich erhielt 24 Unzen des Harns, welchen der Kranke den Tag nach der Vergiftung gelassen hatte, und prüfte ihn auf Daturin nach Henry's *) Methode. Ich bekam hierdurch mehrere Krystalle des Alkaloïds, von welchen einer $\frac{1}{1261}$ Zoll lang war. Ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) wurde zu einem Theil der Krystallmasse auf einer Glasplatte gebracht, und nach Verlauf von 24 Stunden zeigten sich unter dem Mikroscop bei 310 facher Linearvergröfserung zahlreiche, nadelförmige Krystalle, von welchen einige von $\frac{1}{154}$ bis $\frac{1}{86}$ eines Zolls lang waren, umgeben von ölartigen Tropfen. Die gewöhnlichen Reagentien gaben nach Zusatz zu der wässerigen Lösung (nach 24 Stunden) folgende Niederschläge :

Goldchlorid eine geringe citrongelbe Fällung, Platinchlorid eine isabellfarbige, Jodtinctur eine reichliche kermesartige und eine wässerige Gerbstofflösung eine reichliche weifse Fällung.

II. Fall. Boodwah, 12 Jahre alt, Sohn des vorhergehenden, wurde gleichfalls in bewufstlosem Zustande in dasselbe Hospital,

*) Journ. de Pharm. T. XXI, p. 223 (Mai 1835).

wenige Stunden vor seinem Vater, gebracht; er bekam eine halbe Drachme schwefelsaures Zinkoxyd ein, wodurch Erbrechen stattfand und zugleich wurde durch Ricinusöl Oeffnung bewirkt. Der Patient erholte sich allmählig und verliefs das Hospital gesund, zugleich mit seinem Vater. Ich erhielt 40 Unzen Harn, welchen er den Tag nach der Vergiftung gelassen hatte, und untersuchte ihn in derselben Weise, wie den vorigen.

Ich fand dieselben Resultate; die vier Reagentien bewirkten eher noch reichlichere Niederschläge als im vorhergehenden Fall. Von der wässerigen Lösung eines Theils der aus dem Harn von Boodwah erhaltenen Krystalle wurden drei oder vier Tropfen in das Auge einer Person gebracht, wodurch nach Verlauf einer Stunde eine geringe Ausdehnung der Pupille bewirkt wurde. Zugleich mit den vorhergehenden Versuchen behandelte ich den Harn einer gesunden Person in der nämlichen Weise; ich erhielt keine der Erscheinungen, welche der Harn Champah's und Boodwah's gezeigt hatte; in der That bewirkten die 4 Reagentien keinen Niederschlag in dem Harn dieser Person.

Das Stramonium, gewöhnlich eine Infusion der Samen, wird von den Indianern in Mauritius häufig in der Absicht gegeben, um eine Bewufstlosigkeit zu erzielen, während welcher sie ihre Opfer ausplündern, und es ist erwähnenswerth, dafs die Nufs der Myrobalanen, welche ein kräftiges adstringirendes Mittel ist, in dem Besitze vieler Personen gefunden wurde, welche wegen Verdachts von Vergiftung mit Stramonium gefänglich eingezogen wurden. Sollte nicht die Infusion der Myrobalanen von ihnen als Gegenmittel angewendet werden, da diese mit Daturin einen unlöslichen Niederschlag bildet, wenn sie zufällig von den vergifteten Speisen geniefsen, welche zur Betäubung anderer zubereitet waren?

Ueber den Farbstoff des Sandelholzes;

von *A. Weyermann* und *E. Häffely*.

Die von L. Meyer (Arch. Pharm. [2] LV, 285; LVI, 41 und diese Annalen Bd. LXXII) veröffentlichte Untersuchung des Sandelholzes veranlafste uns, eine Reindarstellung der darin beschriebenen Farbstoffe vorzunehmen, um dieselben der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Pelletier (Ann. chem. phys. [2] LI, 193) stellte zuerst den in dem Sandelholz enthaltenen Farbstoff, das Santalin, dar und gab ihm die Formel $C_{18}\ H_{8}\ O_{3}$.

Preisser (Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques etc. Rouen 1843; Berzelius Jahresber. XXIV, 508) hat sich auch mit diesem Farbstoff beschäftigt, und will ihn, wie die meisten Farbstoffe, farblos erhalten haben, was Bolley (diese Annalen Bd. LXII, S. 150) widerlegte. Dieser zog eine hellere Sorte Sandelholz mit Weingeist aus und fällte die Lösung durch Wasser; in dem auf diese Weise dargestellten Körper fand er 67,2 pC. Kohlenstoff und 5,6 bis 6,0 pC. Wasserstoff; in dem aus dunklerem Holz ebenso bereiteten 65,3 bis 66,2 Kohlenstoff und 5,4 bis 5,6 Wasserstoff. Aus der helleren Sorte stellte Bolley durch Behandeln mit Kalilauge, Fällen mit Salzsäure, Lösen des Niederschlags in Weingeist und Fällen mit Wasser den Farbstoff ebenfalls dar und fand in dem auf diese Weise gewonnenen Präparate 64,3 bis 64,7 pC. Kohlenstoff und 4,9 bis 5,3 pC. Wasserstoff. Die von Bolley dargestellten Verbindungen dieses Farbstoffs mit Bleioxyd zeigten wechselnde Mengen von Bleioxyd.

Meyer findet in dem Sandelholz eine harzartige Säure, die den eigentlichen Farbstoff ausmacht, die *Santalsäure*, aufser-

dem einen Farbstoff, den er Santaloxyd nennt und weiter vier farbstoffähnliche Körper, denen er die Namen Santalid, Santaloid, Santalidil und Santaloidid zutheilt. Die letztgenannten vier Körper sollen in dem wässerigen Auszug von Sandelholz vorkommen; wir beschäftigten uns mit deren Darstellung nicht, da wir durch Behandlung einiger Pfunde Sandelholz mit siedendem Wasser und Abdampfen der Lösung einen gummiartigen Körper erhielten, der wenig Farbstoff enthielt und dessen Menge im Verhältnifs zur angewandten Menge des Holzes sehr gering war.

Zur Darstellung der Santalsäure zieht Meyer Sandelholz mit Weingeist aus, dampft die Lösung ein, kocht den dadurch erhaltenen harzartigen Körper mit Wasser aus und löst ihn von Neuem in Weingeist. Diese Lösung versetzt er mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker und erhält einen dunkel violetten Niederschlag, santalsaures Bleioxyd, aus dem er durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Santalsäure in rothen Schuppen erhält. Aus der vom santalsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit stellt Meyer nach einer in obiger Abhandlung beschriebenen, sehr umständlichen Methode sogenanntes Santaloxyd dar.

Die nach Meyer's Vorschrift dargestellte Santalsäure hatte im Allgemeinen die von demselben beschriebenen Eigenschaften. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, die Lösung ist blutroth und röthet Lackmus; Alkalien lösen sie leicht und färben sie dunkel violett; warme Essigsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen sie ebenfalls. Die Verbindungen der Säure mit Baryt und Kalk sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Nach Meyer's Vorschrift bereitet hinterläfst die Santalsäure beim Verbrennen noch eine grofse Menge von Asche; frei von Aschenbestandtheilen erhielten wir dieselbe durch Versetzen der weingeistigen Lösung mit etwas Salzsäure und Niederschlagen durch Wasser.

Wir lösten die so gereinigte Säure von Neuem in Weingeist und erhielten nach dem Abdampfen ein krystallinisches rothes Pulver, das, bei 100° getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt wurde :

I. 0,388 Grm. Substanz gaben 0,936 Grm. Kohlensäure und 0,183 Grm. Wasser.

II. 0,444 Grm. Substanz gaben 1,073 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen bei Berücksichtigung des aus dem Barytsalz gefundenen Atomgewichts zu der Formel $C_{30}\ H_{14}\ O_{10}$, welche in 100 Theilen verlangt :

		berechnet		gefunden	
	Aeq.			I.	II.
Kohlenstoff	30	180	65,7	65,8	65,9
Wasserstoff	14	14	5,1	5,2	5,2
Sauerstoff	10	80	29,2	29,0	28,9
		274	100,0	100,0	100,0.

Das durch Versetzen der weingeistigen Lösung der Santalsäure mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker, Auswaschen des Niederschlags mit Weingeist dargestellte santalsaure Bleioxyd lieferte bei 100° getrocknet :

I. auf 0,571 Substanz 0,346 schwefels. Bleioxyd = 44,6 pC. Bleioxyd.

II. auf 0,656 Substanz 0,401 schwefels. Bleioxyd = 44,9 pC. Bleioxyd.

Ferner mit Kupferoxyd verbrannt :

I. 0,466 Grm. Substanz gaben 0,631 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

II. 1,104 Grm. Substanz gaben 0,429 Grm. Kohlensäure und 0,280 Grm. Wasser.

Die Formel PbO, $C_{30}\ H_{13}\ O_{9}$ + PbO, HO verlangt :

		berechnet		gefunden	
	Aeq.			I.	II.
Bleioxyd	2	223,2	44,5	44,6	44,9
Kohlenstoff	30	180	36,2	37,0	35,3
Wasserstoff	14	14	2,8	2,8	2,8
Sauerstoff	10	80	16,5	15,6	17,0
		497,2	100,0	100,0	100,0.

Die Santalsäure löst sich leicht und vollständig in wässerigem Ammoniak. Diese Lösung fällten wir durch Chlorbarium, wuschen das erhaltene krystallinische dunkel violette Salz unter möglichstem Luftabschlufs mit Wasser aus und trockneten es bei 100°. Wir erhielten aus :

0,440 santalsaurem Baryt 0,155 schwefels. Baryt.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten :

I. 0,315 Grm. Substanz gaben 0,594 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

II. 0,634 Grm. Substanz gaben 1,207 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

Die Formel BaO, C_{30} H_{13} O_9 verlangt :

		berechnet		gefunden	
	Aeq.			I.	II.
Baryt	1	76,5	22,4	22,9	22,9
Kohlenstoff	30	180	52,7	53,2	53,7
Wasserstoff	13	13	3,8	4,6	3,5
Sauerstoff	9	72	21,1	19,3	19,9
		341,5	100,0	100,0	100,0.

Bei der Berechnung der Analysen nahm man an, dafs aller Baryt bei der Verbrennung mit Kupferoxyd als kohlensaurer Baryt zurückblieb; da aber wahrscheinlich ein Theil desselben beim Glühen die Kohlensäure abgegeben, so erklärt sich der Unterschied im Kohlenstoffgehalt.

Was das sogenannte Santaloxyd von Meyer betrifft, so gelang es uns weder nach Meyer's Vorschrift, noch auf eine

andere Methode, aus der vom ursprünglichen Niederschlag von santalsaurem Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit einen Körper darzustellen, der dem Santaloxyd von Meyer ähnlich sähe. Wir erhielten durch Abdampfen der Flüssigkeit, nach dem Entfernen des Bleis durch einen Strom Schwefelwasserstoff, einen gefärbten harzartigen Körper und suchten den Farbstoff durch Kochen mit Thierkohle zu entfernen. Diefs gelang indefs vollständiger durch Fällen mit weingeistiger Bleizuckerlösung, die den Farbstoff früher als das Harz fällt. Durch Auflösen des entfärbten Harzes in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhielten wir farblose, seidenglänzende Krystalle, die sich beim Verbrennen wie ein Harz aufblähten und nicht den mindesten Rückstand liefsen. Beim Erwärmen dieser Krystalle in Wasser schmelzen sie bei ungefähr 60° C. in eine Kugel zusammen und vertheilen sich dann im Wasser, indem sie dasselbe milchicht trüben.

Der Körper reagirt nicht auf Lackmus und löst sich weder in Säuren noch in Alkalien auf. Er enthält keinen Stickstoff.

Ueber die Darstellung von Aetherarten mit Hülfe von Kali und verschiedenen natürlichen Balsamen;

von *E. A. Scharling.*

(Aus : Oversigt over det Kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger, 1849, p. 9).

Die von Fremy für die Zusammensetzung des Cinnameïns aufgestellte Formel = $C^{54} H^{26} O^{8}$ kann als 2 $(C^{16} H^{7} O^{2})$ + $C^{22} H^{12} O^{4}$ betrachtet werden. Das erste Glied darin entspricht der von Plantamour für das Cinnameïn angegebenen Formel, das zweite Glied aber der Formel für den Zimmetäther,

welchen Plantamour aus peruvianischem Balsam dargestellt hat. Da inzwischen Plantamour Weingeist bei seinen Untersuchungen angewandt hatte, und man daher Zweifel hegen konnte, ob nicht dieser Weingeist die Bildung des Zimmetäthers veranlafst haben konnte, so unterwarf ich 1 Theil peruvianischen Balsam mit 2 — 3 Theilen Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht einer Destillation, nachdem das Gemisch 24 Stunden lang ruhig gestanden hatte. Das Destillat bestand aus Wasser und zwei ölartigen Körpern, von denen der eine leichter und der andere schwerer als Wasser war. Der letztere war nach dem Austrocknen und Rectificiren eine ganz klare und das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei + 14° ein specifisches Gewicht von 1,03 und einen Siedepunkt von + 205° hatte. Gleich nach der Destillation hatte sie einen schwachen Geruch, der aber beim Stehen gewürzhaft wurde wie Zimmetäther. Beim Abkühlen in Schnee und Kochsalz bis zu — 15° blieb die ganze Flüssigkeit flüssig.

Die weniger specifisch schwere, ölähnliche Flüssigkeit kochte bei ungefähr + 180°, und ihr spec. Gewicht war geringer wie das von Wasser. Ihr Geruch war nicht unähnlich dem von Anis. Der Geschmack süfslich, aromatisch. Beim Abkühlen bis zu — 15° erstarrte der gröfste Theil der Flüssigkeit.

Diese beiden Flüssigkeiten erleiden beim Destilliren eine Verwandlung; selbst beim Erwärmen im Oelbade nehmen sie eine schwach weingelbe Farbe an, schon ehe sie anfangen zu kochen.

Da also diese beiden Flüssigkeiten grofse Aehnlichkeit mit Zimmetäther und Peruvin darboten, so suchte ich über ihre Identität damit, dadurch Kenntnifs zu erhalten, dafs ich sie mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandelte.

Ungeachtet der Entdecker der Xanthogensäure, der verstorbene Prof. Zeise, anführt, dafs Aether und CS^2 mit Kalihydrat kein xanthogensaures Kali liefert, so glaubte ich doch,

dafs dieses Salz gebildet werden könnte, wenn man zusammengesetzte Aetherarten mit C S^2 und mit Kalihydrat behandelte. Da sich dann diese Vermuthung bei mehreren Aetherarten, namentlich beim essigsaurem Aethyloxyd, bestätigte, so vermischte ich die beiden aus dem peruvianischen Balsam erhaltenen Flüssigkeiten, aber jede für sich, mit C S^2 und mit pulverisirtem Kalihydrat.

Beide Flüssigkeiten erstarrten dadurch. Wurde nach einiger Zeit eine Probe von beiden Salzmassen zwischen Papier ausgeprefst, in Wasser aufgelöst und diese Lösung mit einem Kupfersalz und einem Bleisalz vermischt, so bildete sich gelbes xanthogensaures Kupferoxyd und weifses xanthogensaures Bleioxyd.

Es kann also kein gegründeter Zweifel mehr übrig seyn, dafs die specifisch schwerere Flüssigkeit Zimmetäther enthält, der also zum ersten Male ohne einen Zusatz von Weingeist dargestellt worden ist. In wie weit die specifisch leichtere Flüssigkeit Peruvin oder ein Gemisch von Peruvin und Zimmetäther ist, hoffe ich in Zukunft genauer aufzuklären, wenn es mir möglich geworden, die dazu nöthigen Elementaranalysen auszuführen.

Dafs Peruvin nicht durch Kalihydrat allein zersetzt wird, kann schwerlich als ein Beweis angesehen werden, dafs dieser Körper kein zusammengesetzter Aether sey. Ich hoffe aber durch Zersetzung der aus dem Peruvin mit C S^2 und Kalihydrat hervorgebrachten Körper zu zeigen, ob das Peruvin eine organische Säure enthält, deren Formel nach den älteren übereinstimmenden Analysen vermuthlich C^{32} H^{19} O^3 seyn würde; das Peruvin selbst würde dann $= C^4 H^5 O + C^{32} H^{19} O^3$ oder $= 2\ C^{18} H^{12} O^2$ seyn.

Wurde ein Theil peruvianischer Balsam und zwei Theile Kalilauge zusammengeschüttelt und dann stehen gelassen, so schied sich in 24 Stunden eine ölähnliche Flüssigkeit, das Cinnameïn, ab, welches aber auf einer braunen kalihaltigen Lösung schwamm. Das auf diese Weise ausgeschiedene Cinnameïn wurde mit CS^2 und pulverisirtem Kalihydrat vermischt und es bildete damit eine Salzmasse, welche xanthogensaures Kali enthielt.

Durch Destillation der von dem Cinnameïn abgeschiedenen kalihaltigen Lösung wurde nur eine Spur von einer ölähnlichen Flüssigkeit erhalten, und das Uebrige, was abdestillirte, verhielt sich wie Wasser. Hieraus geht also hervor, dafs schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung der Kalilauge eine Abscheidung der Verbindung stattfindet, welche bei einer geeigneten Wärme in Aetherarten umgesetzt wird.

Wird der peruvianische Balsam mit Wasser einer Destillation unterworfen, so enthält das Destillat bekanntlich weder ein Oel, noch einen Aether. Da dieses vielleicht davon herrühren konnte, dafs der Siedepunkt des Zimmetäthers zu hoch ist, so destillirte ich eine Portion von dem Balsam mit einer Lösung von Kochsalz und eine andere Portion mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink. Diese letzte Destillation wurde auf die Weise ausgeführt, dafs ich den Balsam allmälig in die siedende Salzlösung tropfen liefs. Dabei destillirte aufser Wasser ein wenig Zimmetsäure und eine äufserst geringe Quantität von zwei flüssigen, braungefärbten, ölartigen Körpern über, wovon der eine specifisch schwerer und der andere specifisch leichter war als Wasser. Beide rochen brenzlich und gaben durch Kochen mit Wasser eine Lösung, woraus beim Erkalten viel Zimmetsäure anschofs. In den erhaltenen Destillaten konnte ich aber keinen Zimmetäther entdecken.

Durch trockne Destillation des peruvianischen Balsams wurden aufser Wasser verschiedene ölähnliche Flüssigkeiten

erhalten, worin eine grofse Menge Zimmetsäure enthalten war. Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Zimmetsäure wurde auf einem Filtrum gesammelt, und die davon abgelaufene Flüssigkeit nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren mit $C S^2$ und pulverisirtem Kalihydrat behandelt; in dem Gemisch fand ich aber keine Spur von Xanthogensäure. Darauf wurde eine Portion von dem peruvianischen Balsam mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, die zurückgebliebene Masse zur Trockne verdunstet, unter Zusatz von trocknem kohlensaurem Natron, und der Rückstand einer Destillation unterworfen. Die dabei erhaltenen Producte waren im Ansehen den Producten der trocknen Destillation des peruvianischen Balsams ähnlich, oder es fanden sich darin bei geeigneter Behandlung auch Spuren von Xanthogensäure.

Nach diesen Versuchen kann man nicht annehmen, *dafs der Balsam fertig gebildeten Zimmetäther enthält, dafs aber dieser durch Einwirkung von starker Kalilauge gebildet wird.*

Bekanntlich hat E. Simon bei seinen Untersuchungen des flüssigen Storaxs uns mit einem Körper bekannt gemacht, den er Styracon nannte. Ich fand nun, dafs, wenn man den flüssigen Storax auf dieselbe Weise behandelt, wie den peruvianischen Balsam, sogleich ein Destillat erhalten wird, woraus sich ein Körper abscheidet, der die von Simon für das Styracon angegebenen Eigenschaften besitzt. Er war ferner in Weingeist von 84° Tr. unauflöslich.

Bei der Behandlung des Styracons mit $C S^2$ und pulverisirtem Kali bildete sich unter anderen Körpern auch xanthogensaures Kali, und ich schliefse daraus, dafs das Styracon einen zusammengesetzten Aether enthält, mit dessen genauerer Untersuchung ich beschäftigt bin. Aus Mangel an Styrol prüfte ich das Verhalten des Benzols mit $C S^2$ und Kalihydrat, aber dabei bildete sich kein xanthogensaures Kali.

Darauf wurde Copaivabalsam mit kaustischem Kali behandelt und nachher der Destillation unterworfen. Hierbei wurde sogleich eine reichliche Menge von Oel erhalten, welches auf dem überdestillirten Wasser schwamm. Nachdem das Wasser zurückgegossen und wieder abdestillirt worden war, betrug die gewonnene Menge von Oel etwa 10 Loth, das überdestillirte Wasser aber ungefähr 4 Mal so viel. Dazu waren 1 Pfund Balsam und 1¼ Pfund Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht angewandt worden. Das Oel zeigte sich nicht verschieden von dem im Handel vorkommenden Copaivaöl, aber bei der Behandlung dieser Oele mit $C S^2$ bemerkte ich nicht die Bildung von xanthogensaurem Kali.

Da übrigens die Copaivasäure nicht flüchtig ist, so habe ich noch nicht die Hoffnung aufgegeben, dafs auch aus diesem Balsam bei der Einwirkung von Kalilauge durch eine abgeänderte Behandlungsweise doch ein Aether darzustellen ist.

Venetianischer Terpentin gab, wenn er auf eine ähnliche Weise, wie die angeführten Balsame, behandelt wurde, eine ölartige Flüssigkeit, auf welche, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium oder Kalk, pulverisirtes Kalihydrat nicht einzuwirken schien. Die Farbe der Flüssigkeit war mehrere Stunden nach dem Zusatz von Kali noch unverändert, und in dem Gemisch zeigte sich keine Veränderung der Temperatur. Durch Vermischen mit $C S^2$ und Umschütteln bildete sich daraus nach einiger Zeit eine weifse Salzmasse, wodurch allmälig das ganze Gemisch zu einer Gelée erstarrte, welche nach 24 Stunden auf ein Filtrum gebracht wurde. Als dann der gröfste Theil der darin vorhandenen Flüssigkeit abgetropft war, wurde der Rest derselben sorgfältig zwischen Papier ausgeprefst. Die so erhaltene Masse wurde getrocknet und ein Theil davon in Wasser aufgelöst. Ein anderer Theil wurde mit Aether geschüttelt, um dadurch alles anhängende Oel und Harz daraus zu entfernen. Nachdem der Aether wieder abfiltrirt und die Salzmasse

getrocknet worden war, wurde sie ebenfalls in Wasser aufgelöst.

Diese beiden Auflösungen brachten mit Kupferchlorid und Kupferoxydsalzen sogleich einen braunen Niederschlag hervor, der aber nach einiger Zeit gelb wurde.

Salpetersaures Bleioxyd gab einen weifsgelben Niederschlag, so wie auch mit verschiedenen anderen Salzauflösungen ähnliche Reactionen, wie die, welche durch Xanthogensäure hervorgebracht werden, nur hatten alle diese Niederschläge im Ganzen eine etwas dunklere Farbe.

Dieses Verhalten liefs vermuthen, dafs durch die Einwirkung von Kali auf den venetianischen Terpentin ein Aether hervorgebracht worden sey. Der Siedepunkt des Destillats war ungefähr 153° und das spec. Gewicht = 0,87. Die Auflöslichkeit in Weingeist von 93° Tr. war der des gewöhnlichen Terpentinöls ähnlich.

Diese Verhältnisse stimmen mit den bekannten für Terpentinöl so nahe überein, dafs die Vermuthung, die Flüssigkeit sey eine Aetherart, wegfällt. Dagegen tritt die Vermuthung auf, dafs, wenn man venetianischen Terpentin mit Wasser destillirt, das erhaltene Oel sich mit $C\,S^2$ und Kalihydrat auf dieselbe Weise verhalten würde, wie die oben erwähnte Flüssigkeit.

Der hiernach angestellte Versuch gab ein bestätigendes Resultat. Dann wurde gewöhnliches Terpentinöl, welches frisch destillirt und wohl von Wasser befreit worden war, geprüft, und die Resultate waren im Ganzen dieselben.

Es ist also möglich, aus reinem Terpentinöl mit $C\,S^2$ und pulverisirtem Kalihydrat eine Verbindung hervorzubringen, welche grofse Aehnlichkeit mit der Xanthogensäure hat.

Aber zur Bildung dieses Körpers ist es durchaus nothwendig, dafs das Kalihydrat gehörig geschmolzen worden ist. So wie dieses jetzt im Handel in stabförmigen Stücken vorkommt, ist es noch zu wasserhaltig. Die ganze Menge des

Terpentinöls kann nicht mit $C S^2$ und Kalihydrat in Verbindung gebracht werden. Mit der Hervorbringung dieser Verbindung scheint es sich zu verhalten, wie mit der Bildung von Terpin, indem nur ein Theil des Terpentinöls in diesen Körper verwandelt wird.

Im Uebrigen mache ich bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dafs ungeachtet man gefunden haben will, dafs jedes Terpentinöl nur aus C^{10} H^8 bestehe, und dafs der Siedepunkt und das spec. Gewicht davon gleich sey, sich doch das Oel von venetianischem Terpentin in mehreren Beziehungen von dem Oel des gewöhnlichen Terpentins verschieden zeigt. Z. B. wird dieses zuletzt erwähnte Oel bei der Einwirkung von Kalihydrat rasch gefärbt, was nicht der Fall ist mit dem Oel des venetianischen Terpentins. Dieses letztere Oel polarisirt das Licht nach Links, aber um die violette Farbe hervorzubringen bedarf es nur einer Umdrehung von 25°.

Dasselbe war der Fall mit einer gesättigten Auflösung von salzsaurem Dadyl in Weingeist, wenn dieses aus dem Oel von venetianischem Terpentin bereitet worden war.

Gewöhnliches Terpentinöl polarisirt ebenfalls nach Links, aber zur Hervorbringung des violetten Lichts erfordert es eine Umdrehung von 67 bis 70°. Dasselbe ist der Fall, sowohl mit einer gesättigten Lösung von salzsaurem Dadyl in Alkohol, welches aus gewöhnlichem Terpentinöl bereitet worden war, als auch mit dem Rest des Terpentinöls, woraus $C S^2$ und Kalihydrat die der Xanthogensäure ähnliche Verbindung ausgeschieden hatte.

Je länger und schlechter das Terpentinöl aufbewahrt worden ist, desto stärker wirkt Kalihydrat darauf ein. Diese Einwirkung bringt zuweilen eine Temperaturerhöhung von mehr als 60° hervor. Dann bildet sich eine klare braune, geléeartige Masse, welche im hohen Grade der Bildung der, der Xanthogensäure ähnlichen, Verbindung widersteht. Selbst

wenn man frisch rectificirtes und durch Kalk ausgetrocknetes, gewöhnliches Terpentinöl zur Bereitung des angeführten Salzes anwendet, bekommt man in der Regel ein viel dunkler gefärbtes Präparat, als bei Anwendung des Oels aus venetianischem Terpentin.

Läfst man die hervorgebrachte Salzmasse, welche in der Regel freies Kali und Schwefelkalium enthält, an der Luft liegen, so wird sie heller, und die mit Kupferoxydsalzen hervorgebrachten Niederschläge werden rascher gelb.

Aus Terpin habe ich mit C S^2 und Kalihydrat nicht die der Xanthogensäure ähnliche Verbindung erhalten können, und in wie weit die Bildung derselben mit Terpinol glücken dürfte, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt, genügend zu prüfen.

Dasselbe gilt von verschiedenen anderen ätherischen Oelen, worüber ich mir in Zukunft genauere Aufklärungen vorbehalte.

Aus dem Angeführten geht inzwischen hervor, dafs mehrere von den Erfahrungen, welche früher von Chemikern über einige von diesen Gegenständen gemacht worden sind, und welche einzeln dastehen, nunmehr als allgemeinere auftreten, und dafs die vorzüglichen Arbeiten des verstorbenen Prof. Zeise über die weingeistige Xanthogensäure nun eine gröfsere Bedeutung erhalten, indem es sich zeigt, dafs die Wechselwirkung zwischen Kali, Schwefelkohlenstoff und einem kohlenwasserstoffhaltigen Körper nicht auf einige wenige Körper beschränkt ist, sondern sich auf ganze Klassen erstreckt.

Dafs die vorstehenden Untersuchungen zur Entwickelung umfassenderer Theorien über die Aetherbildung im Allgemeinen dienen werden, kann schwerlich bezweifelt werden.

Analyse des Misy vom Rammelsberge bei Goslar;

von Dr. *List.*

Das unter dem Namen *Misy* bekannte, im alten Manne des Rammelsberges bei Goslar sich findende Mineral ist vor längerer Zeit von Dumenil analysirt worden, ohne dafs dadurch über seine wahre Natur genügend Aufschlufs gegeben wäre *). Da ich in den Besitz eines besonders reinen Materials gelangt war, fand ich mich veranlafst, eine Analyse desselben zu unternehmen. Es bestand aus einem lockeren Aggregat von kleinen Krystallschuppen, die einen dem Perlmutterglanze sich nähernden Glasglanz und dunkelschwefelgelbe Farbe zeigten, und unter dem Mikroscop bei schwacher Vergröfserung als rhombische Tafeln erschienen, deren kleinere Seitenkante abgestumpft ist. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dafs die einzelnen Krystalle durch eine sauer reagirende, freie Schwefelsäure enthaltende Feuchtigkeit zusammen gehalten wurden, durch Auswaschen mit starkem Alkohol aber davon befreit werden konnten, so dafs ein trockenes, lockeres Krystallpulver zurückblieb. In reinem kaltem Wasser ist dieses nicht löslich, wird aber nach einiger Zeit dadurch zersetzt, indem die Flüssigkeit braunrothe Farbe und saure Reaction annimmt, während die Krystalle allmälig verschwinden; beim Erhitzen fällt daraus ein rothgelbes Pulver (vielleicht $\bar{F}e\,\dddot{S}$) nieder. Durch Wasser, dem eine geringe Menge Schwefelsäure beigemischt ist, wird das reine Misy nicht zersetzt.

Das zür Analyse angewandte Material war mit starkem Alkohol vollkommen ausgewaschen und darauf über Schwefel-

---

*) Hausmann, Handb. d. Mineralogie, 2. Theil, S. 1204.

säure getrocknet. Es löste sich leicht und vollständig in Salzsäure; die einzelnen Bestandtheile wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

I. 0,8793 Grm. gaben 0,2644 Grm. $\dddot{\overline{Fe}}$ = 30,066 pC.; 0,022 Grm. ZnO = 2,491 pC.; 1,2435 Grm. gaben 0,0954 Grm. 2 $\dot{Mg}$ $\overset{.....}{\overline{P}}$ = 2,812 pC. $\dot{Mg}$; 1,647 Grm. gaben 0,0083 Grm. K Cl = 0,318 pC. $\dot{K}$; 1,2435 Grm. gaben 1,5514 $\dot{Ba}$ $\dddot{S}$ = 42,922 $\dddot{S}$.

II. 1,295 Grm. gaben 0,3922 Grm. $\dddot{\overline{Fe}}$ = 30,365 pC. und 1,627 Grm. $\dot{Ba}$ $\dddot{S}$ = 43,208 pC.

Da die Bestimmung der beiden wesentlichsten Bestandtheile hinreichend übereinstimmte, so schien es mir nicht nothwendig den Wassergehalt durch directe Bestimmung zu ermitteln und ich glaubte ihn aus dem Verlust berechnen zu dürfen.

Die Zusammensetzung des Misy ist demnach:

	I.	II.
$\dddot{\overline{Fe}}$	30,066	30,365
$\dot{Zn}$	2,491	—
$\dot{Mg}$	2,812	—
$\dot{K}$	0,318	—
$\dddot{S}$	42,922	43,208
$\dot{H}$	21,391	—
	100,000.	

Der geringe Gehalt an $\dot{Zn}$, $\dot{Mg}$ und $\dot{K}$ wird wohl am naturgemäfsesten durch die Annahme einer Verunreinigung des Eisensulphates durch eine geringe Menge von Zinkvitriol, Bittersalz und schwefelsaurem Kali erklärt werden, die entweder aus der Mutterlauge in die Krystalle übergegangen ist, oder vielleicht auch in der sie zusammenhaltenden Feuchtigkeit enthalten war, und daraus durch das Auswaschen mit Alkohol ausgeschieden wurde. Berechnet man demnach die Mengen von Schwefelsäure und Wasser, welche einerseits 2,491 pC. $\dot{Zn}$ erfordern, um Zinkvitriol ($\dot{Zn}$ $\dddot{S}$ + 7 $\dot{H}$), andererseits 2,812 pC. $\dot{Mg}$

und 0,318 $\dot{K}$, um Bittersalz ($\dot{M}g\ \dddot{S} + 7\ \dot{H}$) und schwefelsaures Kali zu bilden und zieht diese Werthe von den gefundenen Mengen ab, so bleiben noch 34,855 $\dddot{S}$ und 9,117 $\dot{H}$ zurück, welche in 100 Theilen :

$\dddot{\bar{F}}e$	40,622	mit	12,17	Sauerstoff
$\dddot{S}$	47,075	„	28,203	„
H	12,313	„	10,947	„

ausmachen. Die angegebenen Sauerstoffmengen stehen unter einander in dem Verhältnifs von 1,111 : 2,576 : 1, wofür man 1 : 2,5 : 1 annehmen darf, und welches sich in der Formel :

$$2\ \dddot{\bar{F}}e\ 5\ \dddot{S} + 6\ \dot{H}$$

wiederfindet. Dieselbe verlangt in 100 Theilen :

$\dddot{\bar{F}}e$	38,652
$\dddot{S}$	48,336
$\dot{H}$	13,012.

Hiernach würde sich das Misy von dem von H. Rose *) untersuchten Copiapit ($2\ \dddot{\bar{F}}e\ 5\ \dddot{S} + 18\ \dot{H}$) nur dadurch unterscheiden, dafs letzterer die dreifache Menge Wasseratome enthält.

Analyse des Picroliths von Reichelstein in Schlesien;

von Dr. *List.*

Der Picrolith von diesem Fundorte scheint noch nicht früher analysirt zu seyn. Das von mir benutzte Material, das Hr. Dr. Sandberger durch Hr. Prof. v. Glocker erhalten, schien wegen seiner vollkommenen Gleichmäfsigkeit besonders rein zu

*) Rammelsberg, Handwörterbuch 1. Abth., S. 202.

seyn. Es war schwach grünlich grau gefärbt, unvollkommen stänglich abgesondert und auf frischem Bruch von einem dem Fettglanze sich nähernden Wachsglanz. Beim Zerdrücken zerfiel es leicht in feine Fasern, die schwer zu Pulver zu zerreiben waren. Durch concentrirte Salzsäure wurde es leicht und ohne Gallertbildung zersetzt.

1,8091 Grm. gaben 0,807 Grm. $\dddot{Si}$ = 44,606 pC.; 0,0529 $\dot{Fe}$ = 2,631 pC. $\dot{Fe}$; 1,961 Grm. 2 $\dot{Mg}$ $\dddot{P}$ = 39,748 pC. $\dot{Mg}$.

1,8185 Grm. wurden zur Bestimmung des $\dot{H}$ so lange bei Luftzutritt geglüht, bis das Gewicht constant blieb; sie hatten 0,2233 Grm. verloren. Weil indessen dabei alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt war, so kann der gefundene Glühverlust erst dann als Ausdruck des Wasserhaltes angesehen werden, wenn ihm 0,0053 hinzu addirt, d. h. die Menge Sauerstoff, welche das in 1,8185 Grm. enthaltene Oxydul zur Oxydation erfordert. Die so erhaltenen 0,2286 Grm. entsprechen 12,576 pC. $\dot{H}$ *).

Demnach hat der Picrolith von Reichenstein folgende Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	44,606
$\dot{Mg}$	39,748
$\dot{Fe}$	2,631
$\dot{H}$	12,576
	99,561.

Vergleicht man dieses Ergebnifs der Analyse mit denen anderer Fundorte, so zeigt sich, dafs es, namentlich mit denen des Gr. Schaffgotsch vom Ural, hinreichend übereinstimmt und

*) Kohlensäure, die bei einigen früheren Analysen des Picroliths gefunden, war nicht vorhanden.

der von Mosander und Lychnell *) für die Varietäten des Serpentins aufgestellten Formel : $3\,\dot{Mg}\,\dot{H} + 2\,\dot{Mg}^3\,\ddot{Si}^2$ ziemlich nahe kommt, welche in Procenten :

$\ddot{Si}$	45,72
$\dot{Mg}$	40,92
$\dot{H}$	13,36

verlangt.

Notiz über den Ammoniakgehalt der Atmosphäre;

von Prof. *Horsford*.

Der Apparat, welcher zur Aufsammlung des in der Luft enthaltenen Ammoniaks diente, bestand aus 3 Röhren, von der Form der gewöhnlichen Chlorcalciumröhren, und zwei dazwischen angebrachten Flaschen, welche sämmtlich mit ausgewaschenem und geglühtem, hierauf mit concentrirter Salzsäure befeuchtetem, Asbest gefüllt waren. Dieser Apparat wurde mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt. Nachdem in verschiedenen Versuchen zwischen 36·000 und 360·000 CC. Luft durchgegangen waren, wurde der Apparat vollständig mit destillirtem Wasser ausgewaschen und in der filtrirten Lösung das Ammoniak auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Der Ammoniakgehalt der Reagentien wurde mit grofser Sorgfalt bestimmt und der Versuch überhaupt mit der Vorsicht ausgeführt, dafs ich an der Genauigkeit der Resultate nicht zweifle.

---

*) Rammelsberg, Handwörterbuch Abth. 2, S. 139.

1·000·000 Theile Luft enthalten :

Versuchsnummer	Datum	Ammoniak	CO_2, NH_4O Gewichtstheile
1	3. Juli	42,9995	121,4303
2	9. „	46,1246	130,2787
3	9. „	47,6308	134,7970
4	1—20. Sept.	29,7457	84,1540
5	11. October	28,2396	79,6356
6	14. „	25,7919	72,8581
7	30. „	13,9315	39,1589
8	6. Nov.	8,0953	22,9682
9	10., 12., 13. Nov.	8,0953	22,9682
10	14., 15., 16. „	4,7066	13,2726
11	17. Nov.—5. Dec.	6,1328	17,2946
12	20—21. Dec.	6,9885	19,7077
13	29. December	1,2171	4,2354.

Fresenius*) fand in einer gleichen Luftmenge im August und September :

bei Tage	0,098	Ammoniak	0,283	kohlens. Ammoniak
bei Nacht	0,169	„	0,474	„ „
im Mittel	0,133	„	0,379	„ „

*) Diese Ann. Bd. LXXII, S. 218.

Ausgegeben den 6. Juli 1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger natürlichen organischen Salzbasen;

von Dr. *A. v. Planta.*

Durch die eifrigen Bemühungen einer grofsen Anzahl von Chemikern sind, namentlich in den letzten Jahren, unsere Kenntnisse über Zusammensetzung der organischen Salzbasen so wesentlich gefördert und erweitert worden, dafs die Zahl derjenigen Glieder dieser merkwürdigen Klasse von organischen Verbindungen, in welchen das Gewichtsverhältnifs ihrer Elemente noch nicht zu bestimmen versucht worden ist, im Vergleich zu denen, von welchen elementaranalytische Untersuchungen vorliegen, nur noch eine kleine zu nennen ist. Der Grund, warum auch diese wenigen nicht schon längst der analytischen Thätigkeit als Opfer verfallen sind, ist derselbe, der schon so mancher wissenschaftlichen Forschung eine unwillkommene Grenze gezogen hat und mehr und mehr ziehen wird. Es ist diefs die Unzugänglichkeit des Materials, sey es durch seine Seltenheit, oder, was in vielen Fällen dasselbe ist, durch seinen hohen Preis.

Ich habe in der nachstehenden Untersuchung versucht, einige Lücken auszufüllen, die in unserer Kenntnifs über die Zusammensetzung einiger selteneren natürlichen organischen Salzbasen vorhanden waren; diese Untersuchungen erstrecken sich vorläufig auf das Atropin, das Daturin und das Aconitin; das

Material hierzu bezog ich aus dem rühmlichst bekannten chemischen Laboratorium des Herrn Medicinalraths Merck in Darmstadt, dessen Name hinreichende Bürgschaft für die Aechtheit der untersuchten Basen leistet. Die Untersuchung selbst habe ich unter der Leitung und unter den Augen des Herrn Professor Will ausgeführt.

I. *Atropin.*

Das Atropin wurde 1833 zuerst in vollkommener Reinheit von Geiger und Hesse, sowie gleichzeitig von Mein, dargestellt *). Diese Chemiker unterwarfen es einer sorgfältigen Prüfung, sowohl seinen chemischen und physikalischen als auch physiologischen Eigenschaften nach, sie reihten es unter die Klasse der organischen Basen ein.

Die erste Analyse des Atropins wurde durch Herrn Professor Liebig **) vorgenommen. Wenn schon über die Genauigkeit dieser Resultate kein Zweifel herrschen konnte, so unternahm ich es dennoch, diesen Körper einer nochmaligen Analyse zu unterwerfen.

Das von Herrn Merck erhaltene Atropin bildete sehr zarte, locker zusammengehäufte luftbeständige Nadeln, die im Wasser untersanken.

Ueber seine Löslichkeit im Wasser geben Geiger und Hesse an, dafs reines, durch Präcipitation mit Aetznatron erhaltenes Atropin, welches ein weifses, trockenes, mit glänzenden Krystalltheilchen untermengtes Pulver darstellte, 500 Thle. Wasser von gew. Temperatur und krystallisirtes Atropin über 200 Theile desselben zur Lösung bedurfte.

---

*) Annalen der Pharmacie V, 43; VI, 44; VII, 269.

**) Ebendaselbst Bd. VI, 66; Geiger's Pharmacie Bd. I, S. 1163 und 1208.

Ich stellte meinen Versuch folgendermafsen an:

0,6160 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Atropin wurden in 47,812 Grm. destill. Wasser von gew. T. gebracht und in demselben etwa 36 Stunden gelassen; der ungelöste Theil wurde auf einem ebenfalls über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ebenso getrocknet und gewogen, er betrug 0,4560 Grm., folglich hatten sich 0,1600 Grm. gelöst, welches auf einen Theil Atropin 299 Theile Wasser von gew. Temp. macht. In Weingeist ist das Atropin fast in jedem Verhältnifs löslich, in Aether weniger leicht, in beiden Flüssigkeiten, sowie in Wasser, steigert sich die Löslichkeit durch Erwärmen.

Das Atropin schmilzt bei 90° C. zu einer klaren, durchsichtigen, beim Erkalten brüchigen Masse, welche beim weiteren Erhitzen und dann Erkaltenlassen sich öfters in sternförmige Gruppen feiner Krystallnädelchen verwandelt. Bei 140° C. wird ein Theil unzersetzt verflüchtigt, das Meiste jedoch wird zerstört. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstofsen weifser Nebel, entflammt sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, schwarzen Kohle, die alsbald vollständig verschwindet.

Das Atropin reagirt in seiner wässerigen Lösung stark alkalisch und verbindet sich mit den Säuren zu neutralen Salzen, die man durch unmittelbares Sättigen desselben mit verdünnten Säuren, in welchen es sich äufserst leicht löst, erhält.

Trotz der mehrfachen Angaben, dafs die Atropinsalze leicht krystallisiren, wollte es mir bei wiederholten Versuchen nicht gelingen, solche zu erhalten. Ich machte meine Versuche sowohl mit dem neutralen, wie mit dem sauren schwefelsauren und salzsauren Atropin, wobei die Salze sowohl aus der wässerigen wie der weingeistigen Lösung unter der Luftpumpe zu einem klaren Syrup eintrockneten, der im Wasser sehr leicht löslich war; indessen zeigte das schwefelsaure Salz immer mehr Neigung zum Krystallisiren, als das salzsaure. Die ganz gleichen

Beobachtungen hat auch Herr Medicinalrath Merck bei Anwendung gröfserer Quantitäten gemacht. Wurde eine concentrirte weingeistige Lösung dieser Salze in Aether gegossen, so schied sich alsbald das Salz in syrupartiger Form ab und war bei längerem Stehenlassen in Eis nicht krystallinisch zu erhalten. Ebenso wenig gelang es mir, das neutrale salzsaure Atropin nach Geiger und Hesse dadurch krystallisirt zu erhalten, dafs ich es mehrere Tage einer Temperatur von 30 bis 40° C. aussetzte und alsdann an der Luft stehen liefs. Die Atropinsalze sind in Wasser und Weingeist äufserst leicht, in Aether schwer löslich. Das Verhalten des salzsauren Atropins gegen Reagentien ist folgendes *):

Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali erzeugen nur bei grofser Concentration pulverige Niederschläge, die sich im Ueberschufs des Reagens leicht lösen. Kohlensaures Ammoniak, sowie ferner doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Niederschläge, dagegen Goldchlorid einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid einen pulverigen, sich harzig zusammenballenden und in Salzsäure sehr leicht löslichen Niederschlag. Ferner erzeugt:

Natrium-Iridiumchlorid keine, und Quecksilberchlorid nur in ganz concentrirten Lösungen eine Fällung.

Kalium-Quecksilberjodid einen sehr dichten, weifslichen, käsigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure besonders stark zusammenballt.

Jodkalium und Schwefelcyankalium keinen Niederschlag, Jodtinctur einen kermesbraunen, Jodsäure in der Kälte keine Färbung. Gallustinctur und Galläpfelaufgufs erst auf Zusatz von

---

*) Dr. A. von Planta-Reichenau, das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien. Heidelberg 1846.

Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschufs der Salzsäure wenig löst.

Pikrinsalpetersäure einen schwefelgelben pulverigen Niederschlag, und Salpetersäure weder für sich, noch auf Zusatz von Zinnchlorür eine Veränderung.

Das Atropin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter die Luftpumpe gesetzt, wobei es an Gewicht Nichts verlor.

I. 0,2495 Grm. Atropin gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6425 Kohlensäure und 0,1885 Wasser.

II. 0,4810 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 1,2300 Kohlensäure und 0,3465 Wasser.

III. 0,5555 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff nach dem von Laurent *) beschriebenen Verfahren 1,4410 Kohlensäure und 0,4162 Wasser.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Dumas'schen Methode ausgeführt.

I. 0,1810 Grm. Atropin gaben bei 27'' 4''' B. und 13° C. dem Volum nach 8,5 CC. Stickgas, welches entspricht 5,52 pC. Stickgas.

II. 0,5815 Grm. Substanz gaben bei 27'' 3,5''' B. und 17° C. dem Volum nach 26,5 CC. Stickgas, welches entspricht 5,26 pC. Stickgas.

Diefs entspricht in Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	70,22	69,72	70,74
Wasserstoff	8,37	8,00	8,31
Stickstoff	5,26	5,26	5,26
Sauerstoff	16,15	17,02	15,69
	100,00	100,00	100,00.

*) Annales de Chimie et Physique (3) XIX, 360.

Herr Professor Liebig *) erhielt, wenn man seine Analyse auf C = 6 umrechnet, in 100 Theilen :

Kohlenstoff	70,03
Wasserstoff	7,83
Stickstoff	4,83
Sauerstoff	17,31
	100,00.

Mit Zugrundlegung der nachfolgend erwähnten Atomgewichtsbestimmung des Atropins aus der Goldchloriddoppelverbindung und dem schwefelsauren Salze berechnet sich hieraus für das Atropin die Formel : C_{34} H_{23} N O_6.

34	Aeq.	Kohlenstoff	204	70,58
23	„	Wasserstoff	23	7,95
1	„	Stickstoff	14	4,84
6	„	Sauerstoff	48	16,60
			289	100,00.

Meine Analysen bestätigen demnach ganz die von Herrn Professor Liebig für das Atropin aufgestellte Formel.

Unter den Doppelverbindungen des Atropins mit den löslichen Chloriden edler Metalle, fand ich nur diejenige mit Goldchlorid zur Analyse geeignet, indem der pulverige Niederschlag den Platinchlorid erzeugt, sich sogleich harzig zusammenballt und ein vollständiges Auswaschen nicht wohl gestattet.

Das Atropingoldchlorid wird am besten folgendermaßen dargestellt: Eine concentrirte Lösung von Atropin in Salzsäure wird tropfenweise und unter fortwährendem Umschwenken des Becherglases in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid gebracht. Bei diesem Verfahren verwandelt sich sehr bald der pulverige Niederschlag in einen dichten Krystallbrei von der schönsten gelben Farbe. Beim Verabsäumen dieser Vorsicht erhält man auch hier ein zusammengeballtes Doppelsalz.

---

*) Geiger's Pharmacie S. 1163.

Das Atropingoldchlorid ist wenig in Wasser löslich und läfst sich daher leicht auswaschen.

Unter der Luftpumpe getrocknet verlor es weder bei 100° C., noch bei 120° an Gewicht, bei 135° fängt es an zu schmelzen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

I. 0,6300 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Atropingoldchlorid 0,7280 Kohlensäure und 0,2195 Wasser.

II. 0,5385 Grm. Goldsalz, 0,6333 Kohlensäure und 0,2000 Wasser.

Ferner gaben :

I. 0,3600 Grm. Atropingoldchlorid, welches aus einer wässerigen Lösung des Atropins dargestellt war, 0,1130 Gold.

II. 0,6005 Grm. Goldsalz, aus einer weingeistigen Lösung des Atropins dargestellt, 0,1885 Gold.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

				berechnet	gefunden I.	gefunden II.
34	Aeq.	Kohlenstoff	204	32,45	31,50	32,07
24	„	Wasserstoff	24	3,81	3,85	4,12
1	„	Stickstoff	14	2,22	„	„
6	„	Sauerstoff	48	7,63	„	„
4	„	Chlor	141,84	22,56	„	„
1	„	Gold	196,66	31,29	31,39	31,39.

Die Formel der Goldverbindung ist demnach :

$$C_{34}\ H_{23}\ N\ O_6 + H\ Cl + Au\ Cl_3.$$

Wird trockenes salzsaures Gas über Atropin geleitet, so schmilzt es unter Erwärmung zu einer durchsichtigen, gelblichen Masse zusammen, die sich in Wasser vollständig und leicht löst *)

	In 100 Thln. der Verb. gefunden	In 100 Thln. der Verb. berechnet aus $C_{34}\ H_{23}\ N\ O_6 + H\ Cl$
100 Theile Atropin nehmen auf 13,85 salzsaures Gas, oder . .	12,16	11,20
Hieraus ergibt sich für das Atomgewicht des Atropins	263,3	289.

*) Herr Prof. Liebig fand, dafs 100 Thle. Atropin 18,91 trocknes salzsaures Gas aufnehmen.

Man erhält ferner bei genauer Sättigung einer geistigen Lösung von Atropin mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus *):

	in 100 Thln. der Verb.	
	gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} NO_6 + SO_3$
0,7640 Atropin, 0,3095 schwefelsauren Baryt, welches 0,1061 Schwefelsäure entspricht, oder .	12,19	12,15
Das Atomgewicht danach ist . .	288,13	289.

Wird Atropin mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, so liefern :

	in 100 Thln. der Verb.	
	gefunden	berechnet aus $C_{34} H_{23} NO_6 + HCl$
0,4180 Atropin, 0,1990 Chlorsilber, entspr. 0,0504 Salzsäure, oder	10,76	11,20
Das Atomgewicht hieraus ist . .	302	289.

Die Goldbestimmung endlich ergiebt beide Male 287 für das Atomgewicht des Atropins.

II. *Daturin.*

Das Daturin wurde, gleich dem oben abgehandelten Alkaloïde, von Geiger und Hesse **) 1833 rein dargestellt. Durch die Untersuchung seiner chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften wurde ihm der Platz unter den organischen Basen angewiesen. Eine Elementaranalyse, durch welche seine Eigenthümlichkeit zu erweisen gewesen wäre, war bis jetzt nicht angestellt. Diese Analyse bot um so gröfseres Interesse dar, als zu erwarten stand, dafs diese aus dem Stechapfel (Datura Stramonium) abstammende Base durch ihre Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung stehen würde zu

*) Geiger und Hesse bestimmten durch den gleichen Versuch das Atomgewicht zu 290.

**) Annalen der Pharmacie VI, 272.

einer anderen organischen Salzbase, aus der Familie der Solaneen, namentlich zu dem Atropin. Diese Erwartung wurde nicht getäuscht; das Daturin ist nach meiner Analyse identisch mit dem Atropin, die Tollkirsche verdankt ihre giftigen Eigenschaften derselben Verbindung wie der Stechapfel.

Das von mir untersuchte Daturin bestand aus farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinten Nadeln. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig und ganz geruchlos. Im Wasser ist es schwer löslich und bedarf nach Geiger 280 Theile kaltes und 72 Theile kochendes Wasser zu seiner Lösung. In Weingeist löst es sich leichter als in Aether; in beiden Flüssigkeiten nimmt seine Löslichkeit durch Erwärmen zu.

Im Luftbade bis zu seinem Schmelzpunkt, bei 88° C. erhitzt und im geschmolzenen Zustande, nimmt es an Gewicht nicht ab. Es stellt nach dem Erkalten ganz so wie das Atropin eine brüchige, farblose, durchsichtige Masse dar, die bei höherer Temperatur sich zum Theil unverändert verflüchtigt. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es leicht, bläht sich auf unter Ausstofsen weifser Nebel, entflammt sich dann und brennt mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer glänzenden, schwarzen Kohle, die alsbald vollkommen verschwindet.

Das Daturin reagirt in seiner wässerigen Lösung stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit Salze, die durch unmittelbares Auflösen der Base in verdünnten Säuren erhalten werden können. Meine Versuche, das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisirt zu erhalten, gelangen eben so wenig wie beim Atropin. In Wasser und Weingeist sind diese syrupartigen Salze leicht löslich. Gegen Reagentien verhält sich das Daturin folgendermafsen : Im salzsauren Daturin erzeugt : Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali nur bei grofser Concentration einen pulverigen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Reagens leicht löst. Kohlensaures Ammoniak, sowie doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron keinen

Niederschlag, dagegen Goldchlorid einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid nur bei grofser Concentration einen Anfangs pulverigen, sich alsbald harzig zusammenballenden und dann in Salzsäure nicht leicht löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid nur in ganz concentrirten Lösungen einen weifsen, pulverigen, in Salzsäure wie Salmiak leicht löslichen Niederschlag.

Schwefelcyankalium keinen, Jodtinctur einen kermesfarbenen, sich schwarzblau färbenden, flockigen Niederschlag.

Gallustinctur und Gerbsäure erst auf Zusatz von Salzsäure eine dichte Fällung, die bei Anwendung des ersten Reagens sich im Ueberschufs von Salzsäure schwerer, bei Anwendung des zweiten leicht löst.

Pikrinsalpetersäure endlich einen schwefelgelben, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Das Daturin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter die Luftpumpe gebracht, wobei es an Gewicht Nichts verlor.

I. 0,3505 Grm. Daturin gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8885 Kohlensäure und 0,2545 Wasser.

II. 0,2548 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6475 Kohlensäure und 0,1870 Wasser.

III. 0,2187 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben 0,5578 Kohlensäure und 0,1548 Wasser.

Es lieferten ferner :

I. 0,4935 Grm. Daturin bei 27″ 8‴ und 9° C. 20 CC. Stickgas, entsprechend 4,94 pC. Stickgas.

II. 0,1312 Grm. gaben 0,1193 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 5,73 pC. und aus dem Platin berechnet 5,65 pC. Stickgas *).

*) Von diesen beiden Bestimmungen verdient die erstere, als mit mehr Substanz ausgeführt, gröfsere Glaubwürdigkeit.

Diese Zahlen geben in Procenten :

					gefunden		
				berechnet	I.	II.	III.
34	Aeq.	Kohlenstoff	204	70,58	69,04	69,30	69,55
23	„	Wasserstoff	23	7,95	8,04	8,12	7,86
1	„	Stickstoff	14	4,84	4,94	4,94	4,94
6	„	Sauerstoff	48	16,60	17,98	17,64	17,65
			289.				

Wenn schon die gefundenen Resultate, mit den berechneten verglichen, nicht jene Uebereinstimmung bieten, wie man sie bei guten Analysen zu verlangen gewohnt ist, so wird dennoch der Verlauf der Untersuchung zeigen, dafs dem Daturin obige Formel zukömmt und die Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen von einer geringen Verunreinigung herrühren, welche bei dem krystallisirten salzsauren Daturingoldchlorid nicht in die Verbindung mit eingeht.

Das salzsaure Daturingoldchlorid ist von sehr schöner goldgelber Farbe und wird wie das Atropingoldchlorid am besten erhalten, wenn man in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid tropfenweise eine concentrirte Lösung von Daturin in Salzsäure einführt und erstere lebhaft umrührt. Bei Beobachtung dieser Vorsicht ballt sich der Niederschlag nicht zusammen und verwandelt sich sehr bald in eine krystallinische Masse.

Das Daturingoldchlorid (das Platindoppelsalz konnte nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten werden) ist wenig in Wasser löslich und läfst sich daher leicht auswaschen. Unter der Luftpumpe getrocknet, verlor es bei 65° C. nicht an Gewicht, zwischen 90 und 100° C. schmilzt es und bräunt sich, bei 160° C. zersetzt es sich noch nicht.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I. 0,2800 Grm. Goldsalz 0,3362 Kohlens. und 0,1115 Wasser.

Ferner lieferten :

I. 0,6455 Grm. Goldsalz 0,2025 Gold = 31,37 pC.

II. 0,1355 „ „ 0,0425 „ = 31,36 „

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

				berechnet	gefunden
34	Aeq.	Kohlenstoff	204	32,45	32,75
24	„	Wasserstoff	24	3,81	4,43
1	„	Stickstoff	14	2,22	„
6	„	Sauerstoff	48	7,63	„
4	„	Chlor	141,84	22,56	„
1	„	Gold	196,66	31,29	31,36
			628,50.		

Die Formel der Goldverbindung ist demnach :

$$C_{34}\ H_{23}\ N\ O_6 + H\ Cl + Au\ Cl_3.$$

Das Atom des Goldsalzes berechnet sich aus den obigen zwei Bestimmungen, im ersten Falle zu 626,88 und dasjenige des Daturins zu 287,83, im zweiten Falle zu 626,99 und 287,49.

Man erhält ferner, nach genauer Sättigung einer wässerigen Lösung von Daturin, mit äufserst verdünnter Schwefelsäure, aus:

	in 100 Thln. der Verb.	
	gefunden	berechnet aus $C_{34}\ H_{23}\ N\ O_6 + SO_3$
0,2090 Daturin, 0,0855 schwefelsaurer Baryt = 0,0293 Schwefelsäure, oder	12,29	12,15
Das Atomgewicht ist danach . .	285,4	289.

Wird endlich Daturin mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, so liefern :

	in 100 Thln. der Verb.	
	gefunden	berechnet aus $C_{34}\ H_{23}\ N\ O_6 + H\ Cl$
0,3193 Daturin, 0,1419 Chlorsilber = 0,0359 Salzsäure, oder .	10,17	11,20
Für das Atomgewicht	322	289.

Schliefslich will ich die Resultate der Verbrennung beider Goldsalze, sowohl des Atropin- wie Daturingoldchlorids mit chromsaurem Bleioxyd und Sauerstoff zusammenstellen, welche mir besonders mafsgebend für die Zusammensetzung dieser zwei Körper scheinen.

				berechnet	gefunden für Atropin	Daturin
34	Aeq.	Kohlenstoff	204	32,45	32,75	32,75
24	»	Wasserstoff	24	3,81	4,12	4,43
1	»	Stickstoff	14	2,22	»	»
6	»	Sauerstoff	48	7,63	»	»
4	»	Chlor	141,84	22,56	»	»
1	»	Gold	196,66	31,29	31,3	31,3
			628,50.			

Die weiter oben angeführten Analysen des Atropins und Daturins, sowie besonders die, durch Analyse der Goldchlorid-doppelverbindungen erhaltenen Zahlen lassen kaum einen Zweifel mehr über die gleiche Zusammensetzung und über die Identität beider Basen.

In der That deuten alle Verhältnisse darauf hin, sowohl die Gleichheit beider in ihren physiologischen Wirkungen, das ganz gleiche Verhalten gegen Wasser, Weingeist und Aether, die Löslichkeit und schwierige Krystallisirbarkeit ihrer Salze und die Schmelzpunkte, die beinahe auf den Grad zusammentreffen.

III. *Aconitin.*

Die Entdeckung auch dieser organischen Base verdanken wir den Herren Geiger und Hesse *), den unermüdlichen Arbeitern in diesem Theile der organischen Chemie, die 1833 deren Reindarstellung beschrieben haben. Nichtsdestoweniger blieben noch verschiedene Lücken auszufüllen, die in der Kenntnifs dieses Alkaloïds vorhanden waren, namentlich war seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

*) Annalen der Pharmacie Bd. VII, S. 276. Geiger's Parmacie I, S. 1219.

Das von Herrn Merck bezogene Aconitin war ein weifses, kaum gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, dessen vorläufige Prüfung durch Erhitzung auf dem Platinmesser ergab, dafs es eine nicht unbeträchtliche Menge unorganischer Stoffe enthielt. Es mufste defshalb einer Reinigung unterworfen werden *). Nach verschiedenen Versuchen solche zu bewerkstelligen, stellte sich folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste heraus, um sowohl einen beigemengten harzartigen Körper, als sämmtliche anorganische Bestandtheile zu entfernen :

Das Aconitin wurde in einem Kolben mit Aether behandelt, in welchem es sich, bis auf den harzigen braun gefärbten Körper, leicht löste. Von dem Filtrat wurde der Aether abdestillirt und die syrupartige Masse unter die Glocke der Luftpumpe gesetzt. Das Trocknen auf diesem Wege war indessen dadurch unmöglich gemacht oder sehr verzögert, dafs sich fortwährend, auch bei häufigem Zerreifsen, eine feine Haut auf der Oberfläche der Masse bildete, welche das Verdunsten des Aethers und wässeriger Theile kaum gestattete. Ein besseres Mittel, diesen Zweck zu erreichen, gab sein Verhalten gegen absoluten Alkohol, in welchem es äufserst leicht löslich ist und dasjenige gegen ganz kaltes Wasser, in dem es sich kaum löst. Eine sehr concentrirte Lösung des obigen Syrups in absolutem Alkohol wurde in einem dünnen Strahl in ein angemessenes Volum kalten Wassers gegossen, welches letztere durch einen Glasstab in Bewegung erhalten wurde, um dadurch das Zusammenballen des Aconitins zu verhindern. Auf diese Weise bildete sich ein dichter, flockig-pulveriger Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, alsdann zwischen Fliefspapier geprefst und unter der Luftpumpe getrocknet, nach dem Pulvern

---

*) Ich darf nicht unerwähnt lassen, dafs Hr. Merck es nicht selbst dargestellt hatte.

ein rein weifses Präparat darstellte. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt und hatte einen süfslichen Geruch. Wenn man das Wasser zur alkoholischen Lösung giefst, statt umgekehrt zu verfahren, ist das Zusammenballen nicht zu vermeiden, und somit auch das Auswaschen nicht zu bewerkstelligen.

Bei einer zweiten Vornahme dieser Reinigung stellte das Aconitin ein vollkommen farb- und geruchloses, luftbeständiges Pulver dar, welches, auf dem Platinmesser erhitzt, äufserst leicht schmolz, sich entflammte und dessen glänzend schwarze Kohle alsbald vollständig verschwand, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen; indessen läfst es sich nicht verflüchtigen, wie das Daturin und Atropin. Das Aconitin ist schwerer als Wasser und wie schon erwähnt, in demselben kaum löslich. In Weingeist löst es sich sehr leicht, weniger leicht in Aether.

Im Luftbad erhitzt schmilzt es bei 80° C. zu einer durchsichtigen, glasigen Masse, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, über 120° C. erhitzt fängt es an sich zu bräunen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das Aconitin reagirt stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit die Aconitinsalze, die man durch unmittelbares Auflösen in denselben erhält. Sie krystallisiren ebensowenig als das reine Aconitin für sich.

Gegen Reagentien verhält sich das salzsaure Aconitin wie folgt :

Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali scheiden das Aconitin in weifser, flockiger Form aus, der Niederschlag ist im Ueberschufs des Reagens wenig löslich. Kohlensaures Ammoniak, doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen keine Fällung. Goldchlorid erzeugt einen dichten, gelblichweifsen, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, dagegen Platinchlorid bei gleicher Concentration des Alkaloïdsalzes keinen Niederschlag. Quecksilberchlorid, sowie Schwefelcyankalium, geben weifse, käsige Fällungen, welche sich, bei Anwendung des ersteren Reagens in Salzsäure und Salmiak, nicht schwer lösen. Ferner

gibt : Jodtinctur einen kermesbraunen, Gallustinctur und Gerbsäure, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag, der zu seiner Lösung viel Salzsäure braucht. Der dichte, schwefelgelbe Niederschlag endlich, den Pikrinsalpetersäure erzeugt, ist in Ammoniak unlöslich.

Das Aconitin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unter der Luftpumpe getrocknet. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I.	0,2507	Aconitin	0,6235	Kohlensäure	und	0,1992 Wasser.
II.	0,3133	Substanz	0,7850	»	»	0,2512 »
III.	0,3365	»	0,8360	»	»	0,2620 »

Die Stickstoffbestimmung wurde sowohl nach der Varrentrapp- und Will'schen, als auch nach der Dumas'schen Methode ausgeführt. Zur ersten diente das Aconitingoldchlorid, zur letzteren wurde reines Aconitin verwendet.

I. 0,4320 Goldsalz gaben 0,1406 Platinsalmiak, entsprechend 2,05 pC. Stickstoff. (Die Bestimmung aus dem Platin gab 2,14 pC.) Wird die zuerst angeführte Menge Stickstoff in Goldsalz auf reines Aconitin berechnet, so ist sie gleich 3,31 pC.

II. 0,2975 Aconitin gaben bei 27″ 8‴ und 9° C. 9 CC. Stickgas, entsprechend 3,59 pC. Stickstoff. Diese Zahlen geben in Procenten *) :

					gefunden		
				berechnet	I.	II.	III.
60	Aeq.	Kohlenstoff	360	67,54	67,81	68,34	67,75
47	»	Wasserstoff	47	8,81	8,82	8,90	8,64
1	»	Stickstoff	14	2,62	3,42	3,42	3,42
14	»	Sauerstoff	112	21,01	»	»	»
			533.				

*) Aufser obigen 3 Analysen machte ich noch zwei andere mit Aconitin aus der ersten Reinigung, während zu obigen ganz reines Aconitin diente. Jene zwei lieferten :

	I.	II.
C	64,83	66,95
H	8,14	8,59.

Von den Doppelverbindungen, die das Aconitin mit den löslichen Chlorverbindungen der schweren Metalle bildet, fand ich auch hier nur diejenige mit Goldchlorid zur Analyse geeignet, indem das Platinchlorid sich nicht in bestimmten Verhältnissen mit dem salzsauren Aconitin zu verbinden scheint.

Die Darstellung des Aconitingoldchlorids wurde in der Weise am besten gefunden, wie solche beim Atropin und Daturin angegeben ist, indessen kann dieses Doppelsalz nicht krystallinisch erhalten werden. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,3842 Aconitingoldchlorid 0,5668 Kohlensäure und 0,1954 Wasser.

II. 0,2751 gaben 0,4080 Kohlensäure und 0,1373 Wasser.

Ferner liefern:

0,2660 Aconitingoldchlorid 0,0587 Gold.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse:

					gefunden	
				berechnet	I.	II.
60	Aeq.	Kohlenstoff	360	40,44	40,23	40,42
50	„	Wasserstoff	50	5,61	5,64	5,54
1	„	Stickstoff	14	1,57	„	„
16	„	Sauerstoff	128	14,38	„	„
4	„	Chlor	141,8	15,93	„	„
1	„	Gold	196,6	22,08	22,06	22,06
			890,4.			

Demnach nimmt das Aconitingoldchlorid bei seiner Bildung 2 Atome Wasser auf und seine Formel ist:

$$C_{60}\ H_{47}\ NO_{14} + H\ Cl + Au\ Cl_3 + 2\ HO.$$

Das Atom des Goldsalzes berechnet sich aus obiger Bestimmung zu 891,16 und dasjenige des Aconitins zu 533,66. Um die Menge von Salzsäure zu bestimmen, die sich mit Aconitin zu salzsaurem Aconitin verbindet, wurde während einiger Zeit, zuerst ein Strom trocknen salzsauren Gases bei 100° C. und alsdann getrocknete Luft über Aconitin geleitet. Es nahmen

hierbei 0,2970 des Alkaloïds bei 100° C. 0,0460 salzsaures Gas auf, welches einer procentischen Menge von 13,41 Salzsäure entspricht. Nimmt man hierbei an, dafs ein Aequivalent Aconitin zwei Aequivalente Salzsäure aufnimmt, so stimmen die gefundenen und berechneten Resultate ziemlich nahe überein, nämlich:

		100 Thle.	
		gefunden	berechnet aus $C_{60}H_{47}NO_{14} + 2HCl$
1 Aeq. Aconitin	533	86,59	87,16
2 » Salzsäure	72,92	13,41	12,84
1 » saures salzs. Aconitin	605,92	100,00	100,00.

Ueber das Apiin;

von Dr. *von Planta und W. Wallace.*

Die ersten Notizen über das Apiin wurden von Braconnot *) gegeben. Zu seiner Entdeckung wurde er bei dem Versuche geführt, ein flüchtiges Oel oder das Destillat der Petersilie zu erhalten, um solches für den Küchengebrauch dem frischen Kraute in einer Jahreszeit zu substituiren, wo jenes weniger leicht zu bekommen ist. Aufser dem Entdecker dieses, dem Pectin verwandten Pflanzenstoffs hat sich kein anderer Chemiker damit beschäftigt, so sehr auch seine merkwürdigen Eigenschaften eine nähere Beachtung verdienten. Wir haben diese Untersuchung auf die Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Will ausgeführt.

Braconnot stellte das Apiin in der Weise dar, dafs er eine hinlängliche Menge Petersilie mit Wasser kochte, durch

*) Annales de Chim. et de Phys. IX, 250.

Leinwand filtrirte und die beim Erkalten zu einer dichten Gallerte gestehende Flüssigkeit mit kaltem Wasser auswusch. Diese Gallerte ist neutral, geruch- und geschmacklos, von dem Aussehen der Pectinsäure; nach dem Auspressen, Trocknen und Pulvern gelblichweifs. Bei dieser Darstellungsweise konnten wir keine Substanz erhalten, die Ansprüche auf wirkliche Reinheit hätte machen können. Wir versuchten daher verschiedene Methoden zur Erreichung dieses Zweckes und fanden endlich die nachfolgende als die beste und vollkommen entsprechende :

Es wurden 35 Pfunde frisches Petersilienkraut vor der Blüthe dreimal mit Wasser ausgekocht, durch Leinwand filtrirt, die beim Erkalten sich ausscheidende dunkelgrüne Gallerte mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Das erhaltene Pulver betrug 134 Grm., sah schmutzig grün aus und lieferte 8,67 pC. Asche, die bei einer qualitativen Prüfung die gewöhnlichen Bestandtheile der Asche ähnlicher Pflanzen ergab. Dieses unreine Apiin wurde zur weiteren Reinigung mit Weingeist gekocht und kochend filtrirt, wobei ein bedeutender Rückstand auf dem Filter zurückblieb, der zum zweiten- und drittenmal in gleicher Weise mit Weingeist behandelt wurde, bis das Filtrat die dunkelgrüne Farbe mit einer hellbraunen vertauscht hatte. Die Flüssigkeit gestand beim Erkalten abermals zu einer dichten, dunkelgrünen Gallerte, die in warmes Wasser getaucht sich leicht löste und von der der Weingeist soweit abdestillirt wurde, bis ein diehter grüner Brei zurückblieb, der mit einem weifsen Pulver untermengt war. Dieser Brei wurde auf Leinwand ausgegossen und durch starkes Pressen mit der Hand von der tief dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit getrennt. Nunmehr sah die Substanz in der Leinwand grünlichweifs aus. Sie wurde mit letzterer in heifsen Weingeist getaucht und zu wiederholten Malen in demselben ausgeprefst, schliefslich mit Sorgfalt abgenommen und mit stets erneuerten Portionen Aether

so lange digerirt und gekocht, bis das Filtrat ganz farblos aussah und auf dem Uhrglas verdunstet nicht den geringsten Rückstand hinterliefs. Unter der Luftpumpe und alsdann im Wasserbade getrocknet und gerieben, bildet diese Substanz ein äufserst zartes, ganz farbloses, geruch- und geschmackloses Pulver. Diesen Körper nennen wir reines Apiin.

Es schien uns ein Hauptvorzug dieser Darstellungsart zu seyn, dafs die Anwendung sämmtlicher anorganischer Agentien, die so leicht verändernd auf pectinartige Körper einwirken, vermieden war und dafs gerade in dem verschiedenen Verhalten des Apiins und demjenigen seiner hartnäckigsten organischen Begleiter, des Chlorophylls und eines Pflanzenwachses, das eigentliche Mittel ihrer Entfernung gegeben war, indem alle drei sich in kochendem Weingeist leicht lösen, während von Aether das Apiin nicht aufgenommen wird. Die unorganischen Verunreinigungen bleiben fast sämmtlich schon bei der ersten Behandlung mit Weingeist zurück und werden im weiteren Verlauf der Reinigung noch so weit entfernt, dafs die Asche des reinen Apiins nicht mehr als 0,15 pC. beträgt.

Das in dem abgeprefsten Weingeist enthaltene, mit viel Chlorophyll und Pflanzenwachs gemengte Apiin läfst sich in ähnlicher Weise, wie eben beschrieben, fast vollständig daraus abscheiden. Destillirt man den Weingeist davon ab und behandelt den Rückstand mit Aether, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die nach dem Verdampfen des Aethers einen grünen Firnifs hinterläfst, der wesentlich aus Chlorophyll und einem wachsartigen, von uns nicht näher untersuchten Körper besteht. Kocht man den Firnifs mit Wasser, so schmilzt das grüne Wachs, schwimmt oben auf und erstarrt zu einer brüchigen, glänzenden Masse, die bei 60° schmilzt und durch Kochen mit Kalilauge nur schwierig verseift wird. Einige Versuche zur Trennung des Wachses von dem grünen Farbstoff durch fractionirte Fällung

mit basisch essigsaurem Bleioxyd führten zu keinem genügenden Resultat.

Eigenschaften des Apiins.

Das reine Apiin scheint scharf begränzte hygrometrische Eigenschaften zu besitzen, indem z. B. 0,346 über Schwefelsäure gestandenes, trocknes Apiin beim Hineinsetzen in's Wasserbad nach einer halben Stunde eine Gewichtsabnahme von 0,014 zeigte, welche bei längerem Trocknen nicht zunimmt; alsdann eine Nacht zwischen Uhrgläser eingeschlossen, nahm es genau wieder 0,014 an Gewicht zu und um genau so viel ab bei abermaligem Erwärmen im Wasserbad. Es würden 100 Theile Apiin 4,21 Wasser in dieser Weise aufnehmen und abgeben.

Beim Erhitzen von 100° C. bis auf 180° verändert das Apiin sein Gewicht nicht; bei letzterer Temperatur schmilzt es sehr gleichmäfsig und rasch zu einer, nach dem Erkalten glasigen, brüchigen und gelblichen Masse, deren Gewicht gleich ist demjenigen des Apiins bei 100°. Bei 200 bis 210° fängt es an sich zu zersetzen. Wird das vorsichtig geschmolzene Apiin mit kochendem Wasser zusammengebracht, so löst es sich weit leichter als vor dem Schmelzen auf und gesteht beim Erkalten zu einer klaren, festen Gallerte. Somit erleidet das Apiin beim Schmelzen weder in der Zusammensetzung, noch seinen Eigenschaften die geringste Veränderung. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es sehr leicht, entzündet sich, bläht sich auf, verkohlt und hinterläfst endlich, wie oben erwähnt, 0,15 pC. Asche. In kaltem Wasser ist das Apiin äufserst schwer löslich, indem ein Theil desselben 8500 Theile Wasser bedarf, dagegen ist es leicht löslich in kochendem Wasser. Um zu erfahren, bis zu welchem Grade das Apiin seine Eigenschaft zu gelatiniren beibehält, wurde ein bestimmtes Gewicht bei 100° C. getrocknetes Apiin in kochendem Wasser gelöst und zum raschen Erkalten in Schnee gesteckt, wobei die Flüssigkeit bei einem Verhältnifs von 1537 Gewichtstheilen Wasser auf 1

Gewichtstheil Apiin noch eine lockere Gallerte bildete. Um die Gränze zu erfahren, bei welcher diese Eigenschaft ganz aufhören würde, wurde ein bestimmtes Gewicht der von der Gallerte abfiltrirten, also ganz gesättigten Apiinlösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, gewogen, geglüht und die Asche abgezogen. Es stellte sich dabei heraus, dafs erst bei 8500 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Theil Apiin jene Fähigkeit ganz aufhört. Zugleich bestimmte dieser Versuch die Löslichkeit in kaltem Wasser.

Weniger unlöslich als in diesem ist das Apiin in kaltem Weingeist, von welchem 389 Theile einen Theil Apiin lösen. In bedeutender Menge dagegen löst sich Apiin in kochendem Wasser und Weingeist; in letzterem in solchem Grade, dafs der Siedepunkt einer gesättigten geistigen Lösung von Apiin höher ist, als derjenige des kochenden Wassers. Wenn die Lösung in Weingeist nicht zu verdünnt ist, so gelatinirt das Apiin aus der gelblichen Lösung beim Erkalten ebenso, wie aus der wässerigen.

Ein characteristisches Reagens für das Apiin, sowohl in geistiger, wie wässeriger Lösung ist das schwefelsaure Eisenoxydul, welches eine blutrothe Färbung erzeugt, die erst bei einer 8500fachen Verdünnung beim reinen Apiin verschwindet. Braconnot giebt an, dafs 1 Centig. Apiin in kochendem Wasser gelöst und mit 20 Litres dieser Flüssigkeit verdünnt, bei Zusatz von 1 Centig. schwefelsauren Eisenoxyduls eine Flüssigkeit gab, die noch ein röthliches Aussehen hatte.

In der heifsen wässerigen oder geistigen Lösung des Apiins erzeugen weder Chlorbarium, noch essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd Niederschläge; dagegen erzeugt eine geistige Lösung des essigsauren Bleioxyds mit einer eben solchen des Apiins eine intensivgelbe Fällung. Dieses Bleisalz war indessen zur Analyse nicht geeignet, indem der Bleioxydgehalt wechselt. Wir fanden einmal 53,60, ein andermal 61,09 pC. Bleioxyd.

Da das Apiin keine Verbindungen mit Metalloxyden eingeht, die Aufschlufs über das Atomgewicht geben konnten, so mufsten wir uns darauf beschränken, seine Zusammensetzung mit Material von verschiedenen Darstellungen genau zu ermitteln; sein Verhalten gegen Wasser und Säure giebt, wie man aus dem Nachfolgenden ersehen wird, einige Anhaltspunkte ab zur Feststellung der Formel dieses Körpers.

Es folgen 3 solcher Analysen *).

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I. 0,3308 Apiin, bei 100° getrocknet, 0,6705 Kohlensäure und 0,1665 Wasser.

II. 0,2855 Apiin 0,5764 Kohlensäure und 0,1410 Wasser.

III. 0,3315 „ 0,6650 „ „ 0,1673 „

Dieses giebt in Procenten :

					gefunden		
				berechnet	I.	II.	III.
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	54,96	55,25	55,05	54,71
14	„	Wasserstoff	14	5,34	5,59	5,49	5,60
13	„	Sauerstoff	104	39,70	39,16	39,46	39,69
			262.				

Die Formel des Apiins ist somit :

$$C_{24}\ H_{14}\ O_{13}.$$

Das Apiin ist stickstoff- und schwefelfrei; mit Jodlösung erzeugt es nicht die Reaction des Stärkmehls.

Veränderung des Apiins durch längeres Kochen mit Wasser.

Wird Apiin längere Zeit, z. B. einen Tag lang, mit destillirtem Wasser gekocht und das verdampfende Wasser ersetzt,

*) Die Asche betrug bei No. I. 0,36, bei No. II. 0,62, bei No. III. 0,15 pC. Da, wo bei den ferneren Analysen keine Aschenmenge ausdrücklich aufgeführt ist, betrug dieselbe so wenig, dafs sie ohne Einflufs auf die Resultate seyn konnte.

so dafs der Flüssigkeitsstand während der Operation ziemlich gleich bleibt, so verändert sich die anfangs schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit allmählig in eine röthlichgelbe, die am Ende der Operation das Aussehen von verdünntem Platinchlorid hat, ohne im Geringsten sich getrübt zu haben. Beim Erkalten scheidet sich allmählig ein leichtflockiger, beinahe farbloser Niederschlag aus. Das Apiin hat somit seine Eigenschaft zu gelatiniren verloren. Das angewandte Volum Wasser war ein solches, dafs unverändertes Apiin damit eine dichte Gallerte gebildet haben würde. In eine gewogene Platinschale gebracht und über dem Wasserbad zum Trocknen eingedampft, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand, zeigte sich im Vergleich zum angewandten, bei 100° C. getrockneten Apiin, eine Gewichtszunahme von 0,0335 auf 0,2729 Apiin. Dieser wird erklärlich durch die Aufnahme von Wasser, welche auch die nachfolgende Analyse bestätigt.

0,1580 des veränderten Apiins (nach Abzug von 0,15 pC. Asche) lieferten, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2950 Kohlensäure und 0,0860 Wasser. In Procenten :

				berechnet	gefunden
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	51,43	50,98
16	„	Wasserstoff	16	5,71	6,03
15	„	Sauerstoff	120	42,86	43,09
			280.		

Das Apiin nimmt somit bei dieser Veränderung 2 Atome Wasser auf und die Formel dieses neuen Körpers ist :

$$C_{24} H_{16} O_{15}.$$

Er ist spröde und leicht zerreiblich; das Pulver sieht braun aus. Es löst sich, wie Apiin, leicht in kochendem Wasser, gelatinirt aber nicht beim Erkalten. Auf dem Platinmesser erhitzt, schmilzt es nicht wie reines Apiin vor seiner Zersetzung.

In seiner geistigen, wie in der wässerigen heifsen Lösung entsteht auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul die blut-

rothe Färbung wie beim Apiin. Chlorbarium erzeugt in seiner wässerigen heifsen Lösung eine leichte Trübung, essigsaures Bleioxyd dagegen einen reichlichen Niederschlag, der beim Kochen nicht verschwindet. Salpetersaures Silberoxyd bleibt ohne Wirkung.

Veränderung des Apiins durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und mit verdünnter Salzsäure.

Wird Apiin mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so löst es sich leicht zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. Wird dieselbe während 20 Minuten in mäfsigem Kochen erhalten und alsdann erkalten gelassen, so gelatinirt sie nicht mehr, sondern trübt sich sogleich und scheidet in dem Mafse, wie sie erkaltet, einen weifslichen, flockigen Niederschlag aus, während die darüber stehende Flüssigkeit allmählig wieder ganz klar wird. Auf's Filter gebracht, setzt sich der Niederschlag sogleich zusammen und kann durch Auswaschen leicht von anhängender Schwefelsäure befreit werden. Zwischen Fliefspapier vorsichtig geprefst, über Schwefelsäure und alsdann im Wasserbad getrocknet und gepulvert, sieht dieser neue Körper hellbraun aus. Er pulvert sich leicht und stellt dem Volum nach beinahe die ganze Menge des angewandten Apiins dar. Der erhaltene Körper blieb immer der gleiche, man mochte das Kochen nur eine halbe Stunde oder den ganzen Tag fortsetzen. Das verdampfende Wasser wurde immer ersetzt.

Wird zu diesem Zwecke kaltes Wasser angewendet, so scheidet sich schon während des Kochens ein Theil des Niederschlages aus, wählt man dagegen heifses und läfst die Lösung nicht zu weit eindampfen, so bleibt die gröfste Menge dieses Körpers bis zum Erkalten der Flüssigkeit gelöst.

Dieser neue Körper unterscheidet sich von Apiin dadurch, dafs er 4 Atome Wasser weniger enthält als jenes. Seine Bildung findet auch dann noch Statt, wenn das Wasser nur 1 pC.

englische Schwefelsäure enthält. Bei den nachfolgenden Analysen wurde :

für I. das Kochen während 20 Minuten,
„ II. „ „ „ einer Stunde,
„ III. „ „ „ eines ganzen Tages

fortgesetzt.

Es gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

I. 0,3390 dieses Körpers, bei 100° C. getrocknet, 07915 Kohlensäure und 0,1343 Wasser.

II. 0,3455 desselben, 0,8024 Kohlensäure und 0,1418 Wasser.

III. 0,3703, nach Abzug von 1,02 pC. Asche, 0,8527 Kohlensäure und 0,1500 Wasser.

In Procenten :

			berechnet	gefunden I.	II.	III.
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	63,71	63,67	63,34	63,45
10 „	Wasserstoff	10	4,42	4,41	4,56	4,55
9 „	Sauerstoff	72	31,87	31,92	32,10	32,02
		226.				

Seine Formel ist :

$$C_{24} H_{10} O_9.$$

Man könnte sich vielleicht seine Bildung aus dem Apiin in folgender Weise denken :

$$3 (C_{24} H_{14} O_{13}) = C_{24} H_{10} O_9 \text{ und } 2 (C_{24} H_{16} O_{15}).$$

Wesentlich unterscheidet sich dieser Körper nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in seinen Eigenschaften vom Apiin. In einem bestimmten Volum kochenden Wassers, in welchem sich letzteres mit Leichtigkeit löst, ist ersteres so gut wie unlöslich und auch im 12fachen dieses Volums ist der kleinste Theil dieses braunen Pulvers löslich. Der gelöste Theil scheidet sich in Form weifser Flocken beim Erkalten des Filtrates aus, deren Menge im Verhältnifs zum angewandten Wasservolum und der Dauer des Kochens steht.

Dagegen löst er sich leicht in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten, auch bei längerem Stehen, nicht aus. Beide Lösungen reagiren neutral und schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in denselben in der Wärme und Kälte einen rothbraunen flockigen Niederschlag. Chlorbarium, essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd sind ohne Wirkung. Im Verhalten bei höherer Temperatur unterscheidet er sich ebenfalls vom Apiin, indem er nicht ohne Zersetzung und bei weit höherer Temperatur als Apiin schmilzt.

Um zu erfahren, ob beim längeren Kochen des Apiins mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso wie bei den Kohlenhydraten, sich Zucker bilde, wurde ein bestimmtes Gewicht desselben mit seinem 400fachen Gewicht Wasser, dem 1 pC. englische Schwefelsäure zugesetzt war, während 7 Stunden gekocht. Am Ende dieser Zeit schied sich beim Erkalten der obige Körper in reichlicher Menge aus. Das Filtrat wurde unter Erwärmen mit kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaction versetzt und filtrirt. Vom Filtrat wurde ein Theil bis zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure gesetzt, um zu versuchen, ob Krystalle von Traubenzucker sich bilden möchten; ein anderer Theil wurde ebenfalls zum gehörigen Grade eingedampft und mit gut ausgewaschener Hefe bei 20—25° C. einem Gährungsversuche unterworfen. In diesem letzteren Falle zeigten sich auch nach mehreren Tagen keine Kohlensäureblasen und das Kalkwasser im 2. Kölbchen des Kohlensäureapparates blieb ungetrübt. Im ersteren Falle waren keine Krystalle zu erhalten und beim Behandeln dieses Syrups mit Weingeist blieb der gröfste Theil in flockiger gelblicher Gestalt ungelöst zurück und das Gelöste liefs beim Erhitzen auf dem Platinmesser keinen deutlichen Geruch nach verbranntem Traubenzucker erkennen, obgleich nicht zu leugnen ist, dafs der Syrup einen süfslichen Geschmack besafs und mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali gekocht, rothes Oxydul ausschied.

Braconnot will diese Zuckerbildung bemerkt haben, allein die Entstehung mochte vielleicht dem nicht völlig reinen Apiin zuzuschreiben seyn, oder der süfsliche Geschmack ihn zu jener Vermuthung verleitet haben.

Wird Apiin während einer halben Stunde mit *verdünnter Salzsäure* in der gleichen Weise behandelt, wie solche oben für verdünnte Schwefelsäure angegeben ist, so entsteht ein ganz gleich zusammengesetzter Körper. Das Apiin färbt sich beim Uebergiefsen mit der verdünnten Säure gelb und ebenso sieht auch die Lösung aus, die indessen während des Kochens sich bald trübt und einen weifslichen flockigen Niederschlag ausscheidet, der sich bei fortgesetztem Kochen nicht mehr löst. Auf das Filter gebracht, behält er eine lockere Form und setzt sich nicht so fest zusammen, wie der oben erwähnte. Getrocknet und gepulvert sieht er hellbraun aus.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben :

0,1975 dieses Körpers 0,4660 Kohlensäure und 0,0807 Wasser.

In Procenten :

				berechnet	gefunden
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	63,71	64,36
10	„	Wasserstoff	10	4,42	4,54
9	„	Sauerstoff	72	31,87	31,11
			226.		

Obgleich in der Zusammensetzung demjenigen Körper gleich, der bei gleicher Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, unterscheidet er sich von demselben dennoch besonders dadurch, dafs er in kochendem Wasser weit löslicher ist, in welcher Beziehung er sich dem Apiin mehr nähert. Die Lösung in kochendem Wasser sieht gelblich aus und gelatinirt beim Erkalten nicht, sondern erscheint nach Ausscheidung eines reichlichen Niederschlages farblos. In kochendem Weingeist ist der Körper leicht löslich und bleibt, wie der durch Schwefelsäure gewonnene, bei längerem Stehenlassen in Lösung, ohne

Ausscheidung eines Niederschlags. Wird die wässerige oder geistige Lösung desselben mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit ziegelroth und es scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der wie jener aussieht, den das gleiche Reagens im früher erwähnten Körper erzeugt; beim Kochen löst sich weder der Niederschlag, noch entfärbt sich die Flüssigkeit. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der heifsen wässerigen Lösung einen geringen Niederschlag, dagegen sind Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd ohne Wirkung.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure auf Apiin.

Beim Uebergiefsen von Apiin mit englischer Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure löst es sich, auch ohne zu erwärmen, mit orangerother Farbe und bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wird ein flockiger, gelblicher Körper in reichlicher Menge ausgeschieden, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Pulvern gelblichbraun aussieht. Er scheint zwischen dem Apiin und demjenigen, durch Einwirkung dieser Säuren in verdünntem Zustande allein unter Erwärmung erhaltenen Körper, die Mitte zu halten, indem er mit letzterem die schwerere Löslichkeit in Wasser theilt, allein seine Eigenschaft zu gelatiniren nicht in so vollständigem Mafse, wie derselbe aufgegeben hat.

0,2765 des, durch Fällen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure erhaltenen Körpers lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,5988 Kohlensäure und 0,1265 Wasser.

In Procenten :

				berechnet	gefunden
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	59,01	59,06
12	„	Wasserstoff	12	4,91	5,08
11	„	Sauerstoff	88	36,08	35,86
			244.		

Das Apiin verliert somit bei dieser Behandlung 2 Atome Wasser und der Körper erhält die Formel :

$$C_{24}\ H_{12}\ O_{11}.$$

Ganz anders wirken diese beiden Säuren, wenn man sie in der Wärme auf Apiin einwirken läfst. Die Schwefelsäure schwärzt das Apiin unter Entwicklung von schwefliger Säure und in der klaren Lösung, die concentrirte Salzsäure Anfangs mit Apiin bildet, entsteht alsbald eine Trübung und ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag scheidet sich in flockiger Gestalt aus.

Einwirkung der Alkalien auf Apiin.

Die Wirkung dieser auf Apiin ist sehr verschieden von derjenigen der Säuren, indem sie wohl wie jene, und noch weit leichter, das Apiin lösen, allein dasselbe durchaus nicht verändern und auf Zusatz von Säuren sich das Apiin als dichte, klare Gallerte ausscheidet, gerade so wie es beim Erkalten einer wässerigen oder geistigen Lösung desselben geschieht.

Wird z. B. das Apiin in verdünnter Kalilauge gelöst, welches mit orangerother Farbe geschieht, alsdann während einer halben Stunde oder länger unter Ersatz des Wassers gekocht und dann erkalten gelassen, so bleibt diese Lösung ganz klar und erst bei Zusatz von Salzsäure scheidet sich Apiin als dichte, durchsichtige Gallerte aus, und zwar bei vorsichtigem Neutralisiren so vollständig, dafs das Filtrat nur Spuren organischer Bestandtheile enthält. Wird diese Gallerte ausgeprefst, so lange gewaschen, bis auf dem Platinmesser kein Rückstand bleibt, getrocknet und gepulvert, so liefern :

0,2140 dieses braunen Pulvers mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4305 Kohlensäure und 0,1105 Wasser.

Dieses gibt :

				berechnet	gefunden
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	54,96	54,87
14	„	Wasserstoff	14	5,34	5,73
13	„	Sauerstoff	104	39,70	39,40
			262.		

Der Körper ist somit unverändertes Apiin und seine Formel die gleiche wie für reines Apiin :

$$C_{24}\ H_{14}\ O_{13}.$$

In der That stimmen auch alle seine Eigenschaften mit denen des Apiins überein, er schmilzt leicht und vollständig ohne Zersetzung, ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol sehr wenig löslich, dagegen leicht löslich, wenn mit diesen Flüssigkeiten gekocht und scheidet sich beim Erkalten als durchsichtige Gallerte aus, wie es dem reinen Apiin zukömmt. Ebenso wie Kalilauge wirkt *Ammoniak* auf Apiin. Wird die gelbe Lösung, die Ammoniak hervorbringt, zur Trockne eingedampft, in schwachem ammoniakalischem Wasser gelöst und mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich obige Gallerte vom unveränderten Apiin aus. Aehnlich wirkt *Kalkwasser*, indessen hat es, mit Apiin gekocht, nicht die Fähigkeit, dasselbe vollständig zu lösen; es bildet sich ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag, der, zur Trockne eingedampft und mit Wasser gekocht, nur theilweise verschwindet; im Filtrat scheidet Salzsäure das gelöste Apiin als Gallerte aus. Noch weit leichter als trocknes Apiin lösen die Alkalien dasselbe in der Gallertform.

Einwirkung von Chlorgas auf Apiin.

Chlorgas in eine wässerige heifse Lösung von Apiin geleitet, erzeugt alsbald einen schmutzig gelben Niederchlag, der ausgewaschen und getrocknet Chlor in Verbindung nachweisen läfst. Er sieht gepulvert dunkelbraun aus und liefert beim Verbrennen den Geruch nach Salzsäure. Im Wasser und Weingeist löst er sich beim Erwärmen leicht, wobei er schäumt, ohne

jedoch Chlor oder Salzsäure zu entwickeln und seine Lösung reagirt neutral. Die wässerige Lösung trübt sich sogleich beim Erkalten und scheidet einen flockigen, gelblichen Niederschlag aus, der sich aus der geistigen Lösung erst nach einiger Zeit absetzt. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt die heifse wässerige Lösung eine blutrothe Färbung, die beim Kochen sich nicht verändert. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der heifsen wässerigen Lösung einen reichlichen, gelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

Einwirkung eines Stromes trocknen, salzsauren Gases auf Apiin.

Wird über Apiin, bei 100° getrocknet, trocknes salzsaures Gas geleitet, so nimmt das Pulver eine intensiv gelbe Färbung an. Nach dem Ersetzen des Gases durch trockne Luft und Wägen zeigt sich eine Gewichtszunahme, die bei zwei Versuchen für 100 Apiin betrug, einmal 5,111 und ein zweitesmal 5,133, oder es entspricht im ersten Falle einem Aeq. Salzsäure 713,5 Apiin und im zweiten Falle kömmt auf ein Aeq. Salzsäure 710,7 Apiin. Beim Erhitzen verschwindet diese schöne Färbung und das Apiin sieht aus wie zuvor.

Einwirkung der Salpetersäure auf Apiin.

Braconnot giebt an, dafs sich bei dieser Einwirkung eine reichliche Menge glänzender Krystalle von Pikrinsalpetersäure und dafs sich ebenfalls Oxalsäure bilde. Wir konnten diese Bildung beim Kochen des reinen Apiins mit Salpetersäure nicht wahrnehmen. Die Flüssigkeit blieb nach dem Erkalten und Stehenlassen ganz klar und enthielt weder die eine, noch die andere genannter Säuren. Wurde dagegen in gleicher Weise mit dem nicht gereinigten Apiin verfahren, so bildeten sich orangefarbene, warzenförmige Körper, die, auf dem Platinmesser erhitzt, verzischten und nach dem Lösen in kochendem Wasser und auf Zusatz von salzsaurem Atropin eine ähnliche Reaction

wie Pikrinsalpetersäure zeigten. In der Lösung konnte eine reichliche Menge von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Apiin.

Wird Apiin mit etwas Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so findet eine lebhafte Oxydation statt; in der Vorlage sammelt sich eine farblose Flüssigkeit, die als Ameisensäure und Essigsäure sich ausweist, während in einem mit Kalkwasser gefüllten und mit der Vorlage verbundenen Kolben ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. Man könnte sich die Bildung dieser Oxydationsproducte vielleicht in folgender Weise denken:

$$C_{24} H_{14} O_{13} + 6 HO + 21 O = 6 (C_2 HO_3, HO) + 2 (C_4 H_3 O_3, HO) + 4 CO_2.$$

1 Aeq.	Apiin	$C_{24}H_{14}O_{13}$	6 Aeq.	Ameisensäure	$C_{12}H_{12}O_{24}$
6 „	Wasser	$H_6 O_6$	2 „	Essigsäure	$C_8 H_8 O_8$
21 „	Sauerstoff	O_{21}	4 „	Kohlensäure	$C_4 O_8$
		$C_{24}H_{20}O_{40}$			$C_{24}H_{20}O_{40}$.

Schliefslich wollen wir die oben analysirten Körper, wie sie durch Verlust oder Aufnahme von Wasser aus dem Apiin sich ableiten lassen, nochmals kurz aufführen:

1. Reines Apiin ist . . . . $C_{24} H_{14} O_{13}$
2. Durch längeres Kochen mit Wasser . . . $C_{24} H_{16} O_{15}$
3. Durch Einwirkung verdünnter Schwefel- oder Salzsäure . . . . $C_{24} H_{10} O_9$
4. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure . $C_{24} H_{12} O_{11}$.

Ueber die Oele, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehen;
von Dr. *J. Stenhouse.*

(Gelesen vor der Royal Society of London am 18. April 1850.)

Es sind nun beinahe dreifsig Jahre, seit Döbereiner bei der Bereitung von Ameisensäure durch Destillation einer Mischung von Stärke mit Braunstein und Schwefelsäure die Bemerkung machte, dafs die übergehende Flüssigkeit eine kleine Quantität eines Oeles enthielt, wovon dieselbe getrübt war. Diesem Oele gab Döbereiner den etwas seltsamen Namen „künstliches Ameisenöl“, obgleich die äufserst geringe Menge, die er sich davon verschaffen konnte, ihn verhinderte, irgend eine seiner Eigenschaften zu untersuchen.

Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst im Jahre 1840 auf diesen Gegenstand gelenkt, wobei ich fand, dafs der Braunstein zur Erzeugung dieses Oeles ganz unnöthig ist und dafs es aus den meisten vegetabilischen Substanzen durch blofse Behandlung mit Schwefelsäure leicht erhalten werden kann. Ich stellte auf diese Weise beträchtliche Quantitäten des Oeles dar aus Weizen- und Hafermehl, aus Sägespähnen, Kleie, Spreu etc. und war sofort im Stande, es einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die Analyse des Oeles führte zu der Formel : $C_5\ H_2\ O_2$ oder dem dreifachen davon : $C_{15}\ H_6\ O_6$, — und zu der merkwürdigen Thatsache, dafs ein aromatisches Oel Sauerstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnifs wie Wasser enthielt; ein Umstand, wodurch es sich wesentlich von allen andern bekannten Oelen unterscheidet, die sämmtlich einen Ueberschufs von Wasserstoff enthalten.

Dr. Fownes befafste sich mit demselben Gegenstande im Jahre 1845 und machte die interessante Entdeckung, dafs wenn man das Oel mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse schüt-

telt und einige Stunden damit stehen läfst, dasselbe zu einer dicken krystallinischen Masse erstarrt und sich in $C_{15} \cdot H_6\ O_3\ N$ umwandelt, unter Aufnahme von 1 Aequivalent Stickstoff und Abscheidung von drei Aequivalenten Sauerstoff, welche sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks vereinigten. Dieser Verbindung gab Dr. Fownes den Namen Furfuramid und dem Oele selbst den von Furfurol. Dr. Fownes machte ebenfalls die noch wichtigere Entdeckung, dafs wenn man Furfuramid für kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, es sich ohne Aenderung seiner procentischen Zusammensetzung, sondern blos durch eine Umsetzung seiner componirenden Elemente, in eine neue krystallinische Base — Furfurin mit der Formel: $C_{30}\ H_{12}\ O_6\ N_2$ umwandelt. — Furfurol wurde ebenfalls untersucht durch M. Cahours, welcher aufser der Bestätigung von Dr. Fownes Entdeckungen noch die Bemerkung machte, dafs beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Furfuramid, dieser Körper die Hälfte seines Sauerstoffs abgiebt und durch Schwefel ersetzt. Die neue Verbindung, die er Thiofurfurol nennt, schlägt sich als ein krystallinisches Pulver nieder und hat die Formel: $C_{10}\ H_4\ S_2\ O_2$. — M. Cahours fand überdiefs, dafs das Thiofurfurol sich durch trockene Destillation vollkommen zersetzt, wobei ein schöner krystallinischer Körper sublimirt, der keinen Schwefel enthält. Seine Formel ist: $C_{18}\ H_8\ O_4$ oder ein Multiplum von diesen Zahlen. — Da Furfurol in Hinsicht seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften eine von andern Oelen etwas isolirte Stellung einnimmt, so schien es mir nicht unwahrscheinlich, dafs vielleicht eine ausgedehntere Untersuchung dasselbe nicht als einzig dastehend in der Natur, sondern vielmehr als ein Glied von einer Reihe ähnlicher Oele nachweisen würde. Diese Betrachtung veranlafste mich, vor etwa sechs Monaten die Sache von Neuem aufzunehmen und die folgende Abhandlung wird zeigen, dafs ich mich in meinen Erwartungen nicht gänzlich

getäuscht hatte. Ehe ich jedoch mit meinem Gegenstande beginne, werde ich noch einige weitere Beobachtungen anführen, die ich seitdem über Furfurol und seine Verbindungen gemacht habe. — Man stellt das Furfurol am vortheilhaftesten dar, indem man Kleie mit etwas mehr als der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelsäure destillirt, nachdem man dieselbe vorher mit zwei Theilen Wasser verdünnt hatte. Ich finde übrigens, dafs man mittelst Salzsäure ebenfalls Furfurol erhalten kann, obgleich in der Ausführung die Schwefelsäure insofern vortheilhafter ist, als sie nicht mit dem Oele überdestillirt. — Die Einrichtung, um Furfurol im gröfseren Maafsstabe darzustellen, hat sich in folgender Weise am vortheilhaftesten ausgewiesen. — Ungefähr 32 Pfd. Weizenkleie und 20 Pfd. Schwefelsäure mit der doppelten Menge Wassers verdünnt, werden in eine geräumige dreihalsige Woulf'sche Flasche gebracht. Solche Flaschen sind gewöhnlich bei der Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure im Grofsen angewendet, es sind salzglasirte thönerne Gefäfse und halten gegen 20 bis 30 Gallonen Flüssigkeit. Eine mit einem Dampfkessel in Verbindung stehende Bleiröhre wird durch einen durchlöcherten Kork bis beinahe auf den Boden der thönernen Flasche geführt und eine zweite Bleiröhre, die aber blos durch den Tubulus und nicht tiefer eingesenkt ist, verbindet den Woulf'schen Apparat mit dem Schlangenrohr einer Kühlwanne. Man läfst nun Dampf durch die Mischung streichen, welche bald kochend heifs wird und dann ein Destillat liefert, das aus einer verdünnten Lösung des Oels besteht. Die Operation ist gewöhnlich in etwa 16 bis 18 Stunden beendigt. Das stark saure Destillat wird mit gepulverter Kreide neutralisirt und dann rectificirt, bis etwa die Hälfte davon überdestillirt ist. Es ist übrigens gut, die Flüssigkeit schwach sauer zu lassen, da ein Ueberschufs von Alkali eine Zersetzung des Oeles zur Folge hat. Durch wiederholte Rectificationen erhält man immer stärkere Lösungen von Oel und durch Sättigen mit

Kochsalz und erneuerte Destillation wird das Oel abgeschieden. Die 32 Pfd. Kleie lieferten gegen 12 bis 13 Unzen Oel. — Dieses rohe Furfurol enthält stets eine beträchtliche Quantität von Aceton, ein Umstand, welcher der Beobachtung der früheren Chemiker entgangen zu seyn scheint.

Aufser den früher für die Bereitung des Furfurols aufgeführten Substanzen erhielt ich dasselbe ebenfalls aus ausgeprefstem Leinsamen, aus den holzigen Schalen der Cocosnüsse und von Mahagonyholz. Die beiden erst angegebenen Substanzen sind wegen ihrer Wohlfeilheit und der grofsen Ausbeute für diesen Zweck sehr geeignet. Das Furfurol von Mahagonyholz ist sehr frei von Harz und ist daher viel leichter zu reinigen, als die von Kleie oder Oelkuchen erhaltenen Oele. — Rohes Furfurol von irgend einer der angegebenen Quellen enthält übrigens immer eine Quantität von einem anderen aromatischen Oele, welches einen viel höheren Kochpunkt hat und keine krystallinische Amidverbindung bildet. Dieses letztere Oel ist aufserordentlich oxydirbar und beim Destilliren verwandelt sich immer eine bedeutende Menge davon in ein braunes Harz, welches beim Vermischen mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sogleich eine prächtig purpurrothe Färbung zeigt. — In einer früheren Abhandlung erwähnte ich dieser Reaction als characteristisch für Furfurol; diese Angabe, welche auch von Dr. Fownes wiederholt wurde, beruht aber auf einem Irrthum, indem Furfurol nie diese rothe Färbung mit Säuren giebt, wenn es von jenem fremden Oele, welches ich, da es immer zugleich mit Furfurol sich zu bilden scheint, Metafurfurol nennen will, vollkommen befreit ist.

Durch wiederholte Rectification kann Furfurol ziemlich leicht von diesem Oele befreit werden; der Rückstand in der Retorte, der sich immer schnell oxydirte, bestand gröfstentheils aus Metafurfurol, welches weniger flüchtig ist. Zwei oder drei Rectificationen sind übrigens hinreichend, um Furfurol rein zu erhalten.

Die Abwesenheit von Metafurfurol kann man leicht ausmitteln, indem man eine wässerige Lösung des Oeles mit überschüssigem kaustischem Kalk für einige Minuten kocht. Die Lösung ist schnell oxydirt und nimmt eine dunkelgelbe Farbe an; — setzt man nun einen Ueberschufs von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, so bemerkt man bei reinem Furfurol keine Färbung; die kleinste Beimischung von Metafurfurol hingegen bringt sogleich die characteristische tiefrothe Farbe hervor. Mischt man reines Furfurol mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure, so verwandelt es sich sogleich in ein dunkel schwarzbraunes Harz, ohne dafs dabei die geringste rothe Färbung sichtbar wäre. Metafurfurol ist überdiefs viel weniger löslich in Wasser und in wässerigem Ammoniak. Es bildet mit dem letzteren keine krystallinische Amidverbindung, sondern verwandelt sich schnell in eine braune harzige Masse. Behandelt man Metafurfurol mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine stickstoffhaltige krystallinische Säure, welche entweder Oxypicrinsäure oder wenigstens derselben nahe verwandt ist. Sie bildet durch Behandlung mit Salzsäure oder mit einer Lösung von Bleichkalk Chloropicrin. — Furfurol im Gegentheil wird durch die Einwirkung von Salpetersäure vollständig in Oxalsäure umgewandelt. Rohes Furfurol aus Kleie dargestellt enthält ziemlich viel Metafurfurol beigemischt, während die aus Mahagony- und anderen Hölzern erhaltenen Oele vergleichungsweise arm sind. — Furfurol färbt die Haut stark gelb; berührt man dann den damit gefärbten Theil mit einigen Tropfen Anilin, so verändert sich die Farbe langsam in's Rosenrothe. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Behandeln von Papier, weifser Seide, Leinwand oder Baumwollenzeug in der eben angegebenen Weise. Die rothe Färbung kommt immer erst nach einigen Minuten zum Vorschein, erhält sich dann einige Tage und geht später in's Braungelbe über. Ich betrachte diese Färbung als eine wechselseitige Oxydation; es gelang mir wenigstens nicht, eine dem Furfuramid

ähnliche Verbindung mittelst Anilin oder einiger andern der flüchtigen Alkaloïde zu erhalten.

Furfurin-Platinchlorid.

Dr. Fownes, der zuerst diese Verbindung darstellte, bemerkt, dafs eine Lösung des salzsauren Furfurins mit einem Ueberschufs von Platinchlorid versetzt, einen, beinahe unlöslichen, hellgelben Niederschlag liefere. Diese Angabe ist richtig genug, wenn man das Doppelsalz durch Vermischen der kalten Lösungen bereitet; — wenn man jedoch das Platinchlorid in eine heifse Lösung des salzsauren Furfurins in schwachem Weingeist giefst, so erhält man dasselbe Salz beim Erkalten der Flüssigkeit in langen hellgelben Nadeln, ähnlich dem pikrinsauren Kali.

I. 0,4265 Grm. des Salzes auf die eben angegebene Weise dargestellt und im Vacuo getrocknet, gaben 0,089 Pt = 20,86 pC. Pt.

II. 0,326 Grm. gaben 0,0670 Pt = 20,55 pC. Pt. Die berechnete Quantität für die Formel: $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + H Cl + Pt Cl_2$ ist 20,82 pC. Pt. — Dr. Fownes fand 20,45 pC. Pt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs beide Salze trotz der Verschiedenheit der Bereitung und ihrer Form identisch sind.

Salpetersaures Furfurin.

Dr. Fownes analysirte salpetersaures Furfurin aus wässeriger Lösung krystallisirt. Man erhält es so in langen zugespitzten unregelmäfsigen Krystallen. — Aus der alkoholischen Lösung jedoch schiefst es in sehr regelmäfsig ausgebildeten rhombischen Prismen an von bedeutender Gröfse und ausnehmendem Glanze. War übrigens der angewendete Weingeist sehr stark, so werden die anfangs vollkommen durchsichtigen Krystalle schnell opak, während die aus schwachem Weingeist erhaltenen ihren Glanz und Durchsichtigkeit erhalten.

0,2905 Grm. des Salzes aus Weingeist krystallisirt und im Vacuo getrocknet gaben 0,580 CO_2 und 0,109 HO.

	berechnet		gefunden
C	54,35	C	54,45
H	3,93	H	4,16

Die Formel dieses Salzes ist :

$$C_{30}\ H_{12}\ N_2\ O_6 + NO_5 + HO.$$

Es geht hieraus hervor, dafs sowohl das aus Wasser, als das aus schwachem Weingeist krystallisirte Salz nach dem Trocknen im Vacuo die gleiche Zusammensetzung besitzt.

Fucusol.

Es wurde bereits von mehreren Forschern zur Genüge nachgewiesen, dafs das Furfurol sich weder durch die Einwirkung der Säuren auf die stärkmehlartigen, noch auf die zuckerartigen Bestandtheile der Vegetabilien erzeugt. Ebensowenig tragen Holzfaser oder Kleber und andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Pflanzen zu seiner Bildung bei. Die Quelle von Furfurol mufs daher einem anderen, aber ebenfalls sehr allgemein verbreiteten Bestandtheile zugeschrieben werden. Dr. Fownes stellte die Vermuthung auf, dafs die Substanz, der das Furfurol seine Entstehung verdankt, die „matière incrustante" von Payen, d. h. jene Materie sey, mit der die Innenseite der Pflanzenzellen überzogen ist. Diefs ist eine Hypothese, die mir höchst wahrscheinlich scheint, ob man gleich zugeben mufs, dafs die matière incrustante nicht ein einzelner Körper ist, sondern nach den Angaben von Payen selbst, aus vier verwandten Substanzen besteht, von welchen jedoch nach dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse keine mit irgend einer Sicherheit absolut rein dargestellt werden kann.

Da es mir nun sehr wahrscheinlich schien, dafs die matière incrustante in den verschiedenen Klassen der Pflanzen, oder wenigstens in den Hauptabtheilungen wohl analog, aber

nicht identisch seyn würde, wenn man sie einer näheren Untersuchung unterwerfen könnte, so hoffte ich, dafs auch die daraus entstehenden Oele nicht immer identisch mit Furfurol, wohl aber sehr analog in ihrer Natur und ihren Eigenschaften sich ausweisen würden. — Meine erste Wahl fiel daher auf die Algen, und da diese Pflanzenklasse sich so sehr von andern kräuterartigen Pflanzen unterscheidet, so hielt ich sie für sehr geeignet zur Prüfung der vorher aufgestellten Hypothese. Eine Quantität der gemeinsten Seealgen, bestehend hauptsächlich aus Fucus nodosus, F. vesiculosus, F. serratus etc. wurde zerschnitten und zugleich mit verdünnter Schwefelsäure in den im Anfange dieser Abhandlung beschriebenen Apparat gebracht. Wie zuvor liefs man hierauf 16 bis 18 Stunden anhaltend Wasserdämpfe durch die Mischung streichen, oder überhaupt so lange, als das Destillat noch beträchtliche Mengen von Oel enthielt. Die saure Flüssigkeit wurde mit Kreide neutralisirt und das Oel auf dieselbe Weise wie das Furfurol abgeschieden. Das rohe Oel von diesen Fucusarten, welches ich Fucusol nennen will, enthielt immer eine bedeutende Quantität von Aceton, welches man durch Waschen mit Wasser, Destilliren des Oels bei niederer Temperatur und Trennen des ersten Destillats entfernte. Es verdient daher hier erwähnt zu werden, dafs ich das Aceton als beständiges Nebenproduct bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Vegetabilien, und zwar in nicht unbedeutender Menge vorfand. — Das rohe Fucusol enthält ebenfalls eine Beimengung von Metafurfurol oder jedenfalls eines ganz ähnlichen Oels, von dem es durch wiederholte Rectification mit Wasser auf dieselbe Weise wie Furfurol zu reinigen ist. Ich erhielt aus diesen Algen blofs etwa den vierten Theil der Oelmenge, die man aus Kleie erhält. — Das durch Stehen mit Chlorcalcium getrocknete und dann rectificirte Fucusol besitzt die folgenden Eigenschaften: Es ist im frisch destillirten Zustande farblos, wird aber in wenigen Tagen, hauptsächlich wenn es dem Licht

ausgesetzt ist, gelb und dann braun. Ist es nicht völlig frei von Metafurfurol, so geht die Färbung noch viel schneller vor sich und es erscheint dann schon nach einigen Tagen völlig schwarz. Reines Fucusol läfst sich übrigens in hermetisch verschlossenen Gefäfsen für lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren. Sein specifisches Gewicht ist bei 13,5° C. = 1,150. Ich fand das spec. Gew. von Furfurol bei derselben Temperatur = 1,1636. Dr. Fownes giebt das spec. Gew. des letzteren als 1,1648 bei 15,5° C. an. Beim Erhitzen in einer Glasretorte, die einige dünne Kupferstücke enthält, kocht es gleichförmig und constant zwischen 171 und 172° C. — Bei fortgesetztem Kochen färbt sich das Oel braun und bei jeder Destillation verwandelt sich ein Theil davon in ein dunkel schwarzbraunes Harz, welches in der Retorte zurückbleibt. Ich fand den Kochpunct von Furfurol aus Kleie = 166° C., während die Hrn. Fownes und Cahours denselben zu 162,5° C. angeben. Keiner dieser Chemiker hat des Acetons erwähnt, welches sich stets in rohem Furfurol vorfindet. Ob ich nun gleich nicht behaupten will, dafs das von jenen Herren untersuchte Oel Aceton enthielt, so wird solches doch nicht ganz unwahrscheinlich, wenn man den von ihnen beobachteten niederen Kochpunkt in Betracht zieht. — Fucusol ist in Geschmack und Geruch dem Furfurol ungemein ähnlich, obgleich der Geruch von Fucusol etwas schwächer und mehr angenehm ist. — Fucusol erfordert 14 Gewichtstheile Wasser zur Lösung bei 13° C., während Furfurol bei derselben Temperatur 11 Theile erfordert. Fucusol löst sich in 12 Gewichtstheilen concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei 13½° C., während Furfurol bei gleicher Temperatur nur 9 Theile von derselben Flüssigkeit erfordert. Die Verschiedenheit dieser beiden Oele in Beziehung auf ihre Löslichkeit ist daher beträchtlich. — Fucusol zeigt ferner viel weniger Stabilität und zerlegt sich leichter als Furfurol. — Mit Salzsäure gemischt färbt sich Fucusol grün und wird durch Stehen schwarzgrün. Salpetersäure erzeugt eine

hellgelbe Färbung, Schwefelsäure eine grünlichbraune. Eine Lösung von kaustischem Kali färbt das Oel anfangs gelb, später ändert sich die Farbe in Dunkelroth. Kalkwasser hat eine ähnliche Wirkung. Enthält jedoch das Fucusol eine Beimischung von Metafurfurol, so erhält man mit den angegebenen Säuren eine schön purpurrothe Färbung. Fucusol färbt die Haut ebenfalls intensiv gelb, und wenn diese gelben Stellen mit Anilin befeuchtet werden, so zeigt sich dieselbe rosenrothe Färbung, welche das Furfurol unter ähnlichen Umständen liefert. Die Analyse des reinen getrockneten Fucusols gab die folgenden Resultate :

I. 0,2605 Grm. des Oeles gaben 0,594 CO_2 und 0,104 HO.
II. 0,254 Grm. gaben 0,583 CO_2 und 0,105 HO.
III. 0,228 „ „ 0,521 CO_2 „ 0,092 HO.

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
15	C	1125	62,50	62,19	62,59	62,32
6	H	75	4,17	4,43	4,59	4,48
6	O	600	33,33	33,38	32,82	33,20
		1800	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus den Resultaten dieser Analysen ergiebt sich daher, dafs die Formel von Fucusol : $C_{15}\ H_6\ O_6$ ist und dafs folglich Furfurol und Fucusol isomerische Verbindungen sind.

Fucusamid.

Wenn man Fucusol mit 8 bis 9 Theilen starker Ammoniakflüssigkeit innig mischt, so erhält man nach einigen Stunden eine krystallinische, hellgelbe Masse. Da Fucusol weniger löslich ist in Ammoniak als Furfurol, so ist eine gröfsere Quantität von Ammoniak erforderlich und beide Flüssigkeiten müssen durch öfteres Schütteln innig gemischt werden, im andern Falle geht die Einwirkung hauptsächlich an der Berührungsfläche vor sich und ein Theil des Oels bleibt unverändert. Die gebildete Amidverbindung, die ich Fucusamid nennen will, kann man in

langen fächerartig gruppirten Nadeln erhalten, wenn man sie aus heifsem Weingeist krystallisirt, worin sie sehr löslich ist. Fucusamid gleicht dem Ansehen nach vollkommen dem Furfuramid, der erstere Körper ist jedoch viel weniger stabil.

I. 0,413 Grm. des Amids, im Vacuo getrocknet, gaben 1,02 CO_2 und 0,174 HO.

II. 0,332 Grm. gaben 0,809 CO_2 und 0,138 HO.

III. 0,357 „ „ 0,884 CO_2 „ 0,152 HO.

0,402 „ nach der Will'schen Methode verbrannt, gaben 0,655 Platinsalmiak = 10,23 pC. N.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
15 C	1125	67,17	67,35	66,46	67,53
6 H	75	4,47	4,67	4,61	4,72
3 O	300	17,91	17,75	18,70	17,52
1 N	175	10,45	10,23	10,23	10,23
	1675	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel von Fucusamid ist daher : C_{15} H_6 O_3 N, und identisch mit der von Furfuramid.

Thiofucusol.

M. Cahours bemerkte, dafs, wenn man eine weingeistige Lösung von Furfuramid mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, sich ein weifslicher körniger Niederschlag zu Boden setzt, bestehend aus einer Verbindung, worin die Hälfte des Sauerstoffs im Furfuramid durch Schwefel ersetzt ist. Ich erhielt eine correspondirende Verbindung, indem ich einen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine kalte weingeistige Lösung von Fucusamid streichen liefs. Dieselbe kommt in Aussehen und Eigenschaften dem Thiofurfurol ganz gleich.

0,477 Grm. Thiofucusol, im Vacuo getrocknet, gaben 0,929 CO_2 und 0,170 HO.

0,6045 Grm. gaben 1,26 BaO, SO_3 = 28,65 pC. Schwefel

	berechnet		gefunden
10 C	750	53,58	53,12
4 H	50	3,58	3,95
2 S	400	28,58	28,65
2 O	200	14,26	14,28
	1400	100,00	100,00.

Pyrofucusol.

Wenn Thiofurfurol der trockenen Destillation unterworfen wird, so zersetzt es sich unter Bildung einer merkwürdigen Substanz, die den Namen Pyrofurfurol erhalten hat, sie krystallisirt in langen Nadeln und enthält keinen Schwefel. Hrn. Cahours' Formel für dieselbe ist : C_{18} H_8 O_4. Thiofucusol liefert bei der Destillation einen analogen Körper, den ich Pyrofucusol heifse. Er krystallisirt ebenfalls in Nadeln und hat wohl dieselbe Zusammensetzung wie Pyrofurfurol, ob ich gleich diefs nicht durch die Analyse bestätigen konnte, da mir nur eine sehr geringe Quantität davon zu Gebote stand.

Fucusin.

Wenn man reines Fucusamid (dasselbe mufs farblos oder wenigstens nur schwach gelb gefärbt seyn) 20 Minuten oder eine halbe Stunde lang mit mäfsig starker Soda- oder Kalilauge kocht, so schmilzt das Amid ohne Entwicklung von Ammoniak zu einem schwach braun gefärbten Oele, welches beim Erkalten fest wird. Dasselbe besteht aus einer Salzbase, die ich Fucusin nennen will, gemengt mit einer Quantität eines bräunlichen Harzes. Dieses rohe Fucusin, wenn man es von der Lauge getrennt hat, bleibt selbst bei niedrigen Temperaturen immer ziemlich weich und zeigt nicht die geringste Spur von Krystallisation. Bei der Temperatur von 10° C. ist es aufserordentlich zähe und kann in Fäden ausgezogen werden, die denen der halbtrocknen Melasse ähnlich sind. Versucht man das Fucusin durch Kochen

mit Wasser und Filtration von dem Harze zu trennen, so findet man beim Erkalten der Lösung ein gelbliches unkrystallinisches Harz am Boden und an den Seiten des Gefäfses abgesetzt. Diese Methode, womit Furfurin so leicht gereinigt und krystallisirt erhalten werden kann, läfst sich daher für Fucusin durchaus nicht anwenden. Alle Versuche, die ich anstellte, das rohe Fucusin aus Alkohol oder Aether zu krystallisiren, schlugen ebenfalls immer fehl. War das zur Darstellung angewendete Fucusamid von Unreinigkeiten etwas braun gefärbt, so war es nahezu unmöglich, reines Fucusin auf irgend eine Weise daraus zu erhalten. In dieser Beziehung unterscheidet sich daher Fucusin wesentlich von Furfurin, welches letztere selbst im unreinsten Zustande beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt und aus dieser kann durch Behandeln mit kochendem Wasser und Krystallisiren mit Zusatz von thierischer Kohle die Base schon nach der zweiten oder dritten Krystallisation in langen, weichen, völlig farblosen Nadeln erhalten werden. Fucusin hingegen, so lange es noch mit harziger Materie gemischt ist, kann nicht krystallisirt erhalten werden und krystallisirt selbst, wenn es vollkommen rein ist, nie so leicht, als die andere analoge Base. — Die Methode, nach welcher es mir gelang, Fucusin zu reinigen, besteht in der Darstellung einiger seiner Salze, welche selbst aus unreinen Lösungen leicht krystallisiren. Das Salz, welches sich für diesen Zweck am besten eignet, ist die salpetersaure Verbindung und seine Darstellung ist wie folgt: Das rohe Fucusin wurde mit einem sehr geringen Ueberschusse von Salpetersäure digerirt, bei einer Temperatur, welche kaum höher als nöthig war, es zu schmelzen. Die Masse wurde beständig umgerührt, um alle Theile vollkommen mit der Säure in Berührung zu bringen. Man liefs nun das Gemenge einige Minuten lang erkalten, bis die harzige Masse fest wurde und gofs dann die überstehende Flüssigkeit in eine andere Schale ab, in der sich bald hierauf eine Quantität von harten glänzenden Krystallen

absetzte. Durch wiederholte Digestion der sauren Flüssigkeit, aus der sich das Salz abgesetzt hatte, mit dem rohen Fucusin können neue Quantitäten von Krystallen leicht erhalten werden. Diese werden durch öftere Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigt und können zuletzt aus alkoholischen Lösungen in grofsen rhombischen Prismen erhalten werden. Durch Auflösen der farblosen Krystalle des reinen Nitrats in Wasser und Sättigen mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak scheidet sich Fucusin langsam aus in kleinen platten, sternförmig vereinigten Krystallen. Löst man reines Fucusin in kochendem Wasser, so wird die Lösung beim Erkalten trübe und nach einigen Stunden scheidet es sich wieder in derselben soeben beschriebenen Form aus. Die Art, in welcher Fucusin krystallisirt, unterscheidet sich auffallend von der des Furfurins, welches letztere sogleich nach dem Erkalten der Lösung in langen weichen Nadeln anschiefst, welche in kurzer Zeit die Flüssigkeit füllen. Das Furfurin läfst sich aus reinem Furfuramid mit wenig Verlust und nur sehr geringen Beimengungen von Harz erhalten, während ich selbst aus dem reinsten Fucusamid kaum mehr als zwei Dritttheile des Fucusins extrahiren konnte; der Rückstand hatte sich in ein dunkelgefärbtes zähes Harz umgewandelt. — Die kalte wässerige Lösung von Fucusin ist deutlich alkalisch, und diefs ist noch mehr der Fall mit der weingeistigen Lösung. Fucusin und Furfurin haben beinahe gleiche Löslichkeit in kochendem Wasser. Von kaltem Wasser bei 8° C. erfordert Fucusin 2400 Gewichtstheile, während Furfurin bei derselben Temperatur 4800 oder genau die doppelte Quantität erfordert. Diefs ist ein Grund, warum aus heifsen wässerigen Lösungen des Fucusins sich im Vergleich zu Furfurin nur geringe Quantitäten von Krystallen absetzen. Fucusin ist übrigens bedeutend weniger löslich in wässerigem Weingeist, als Furfurin bei gewöhnlicher Temperatur.

I. 0,393 Grm. Fucusin im Vacuo getrocknet gaben 0,97 CO_2 und 0,162 HO.

II. 0,457 Grm. Fucusin gaben, nach Will's Methode verbrannt, 0,75 Platinsalmiak = 10,30 pC. N.

	berechnet		gefunden
30 C	2250,0	67,17	67,30
12 H	149,7	4,47	4,58
2 N	350,4	10,45	10,30
6 O	600,0	17,91	17,82
	3350	100,00	100,00.

Aus den Resultaten dieser Analyse geht hervor, dafs Fucusin und Furfurin ebenfalls isomerische Verbindungen sind.

Salpetersaures Fucusin.

Diefs ist eines der Fucusinsalze, welches am besten krystallisirt. Ich habe bereits seine Darstellungs- und Reinigungsweise beschrieben und werde sie daher nicht wiederholen. Aus der heifsen wässerigen Lösung schiefst es in langen prismatischen, sternförmig vereinigten Krystallen an. Aus Weingeist krystallisirt, bildet es jedoch grofse rhombische Prismen von grofser Regelmäfsigkeit und ausgezeichnetem Glanze. Bei Anwendung von starkem Weingeist werden die Krystalle beim Stehen ebenfalls opak, während die aus schwachem Alkohol erhaltenen ihre Durchsichtigkeit erhalten. Unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen zeigte dieses Salz dieselbe Zusammensetzung wie das correspondirende salpetersaure Furfurin, nämlich : $C_{30} H_{12} N_2 O_6, NO_5 + HO$.

0,488 Grm. des Salzes gaben 0,972 CO_2 und 0,1875 HO.

	berechnete Zahlen	gefundene Zahlen
C	54,30	54,32
H	3,99	4,26.

Erhitzt man das salpetersaure Fucusin im Wasserbade auf 100° C., so färbt es sich schnell und zersetzt sich. Durch die

Gefälligkeit des Herrn Professor W. H. Miller zu Cambridge, die er mir auch hier wie bei früheren Gelegenheiten bewies, wird es mir möglich, genaue Messungen mit den Zeichnungen der Krystalle von salpetersaurem Fucusin und Furfurin hier beizufügen :

Salpetersaures Fucusin.

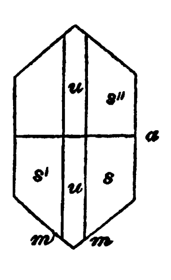
Prismatisch.

Die Symbole der einfachen Formen sind :

a 100, u 011, m 110, s 111.

Die Neigung der Winkel zu den Flächen ist wie folgt :

u u'	64°	0'
m a	47	51
m m'	84	18
s a	68	6
s u	21	54
s s'	43	48
s s''	60	42
s' s''	71	0



Spaltungsfläche a sehr vollkommen; u, s weniger vollkommen.

Salpetersaures Furfurin.

Prismatisch.

Die Symbole der einfachen Formen sind :

a 100, b 010, e 101, t 310, n 320, s 111
a schneidet die Ecke t t''.

Die Neigungswinkel der Flächen sind :

c a	70°	40′
e e′	38	40
n b	47	50
t b	65	40
a b′	90	0
n n	84	20
t t′	48	40
s a	72	8
s s	35	44
s b	67	39
s s″	44	42
s′ s″	58	44

Spaltungsfläche b sehr vollkommen; a, t weniger vollkommen.

Salzsaures Fucusin.

Salzsaures Fucusin ist ein aufserordentlich lösliches Salz, das aus sehr concentrirten Lösungen in kurzen biegsamen Nadeln anschiefst.

Fucusin-Platinchlorid.

Setzt man Platinchlorid zu einer kalten wässerigen Lösung von salzsaurem Fucusin, so fällt sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag zu Boden. Wenn man jedoch die Lösungen heifs mischt, und besonders wenn man etwas Weingeist beimischt, so setzt sich das Doppelsalz langsam in breiten vierseitigen Prismen ab. Diese Prismen haben zwei breitere und zwei schmälere Seiten und sind von den Krystallen des Fucusin-Platinsalzes gänzlich verschieden, welche letzteren, wie ich bereits bemerkt habe, in langen dünnen Nadeln, ähnlich denen des pikrinsauren Kali's, erscheinen, wenn man sie aus Weingeist krystallisirt.

0,3733 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,518 CO_2 und 0,109 HO.

0,6595 Grm. desgl. gaben 0,650 Platinsalmiak = 0,4085 N.

0,640 Grm. desgl. gaben 0,580 Ag Cl = 0,1434 Cl.

I. 0,416 Grm. des Salzes gaben 0,086 Pt = 20,67 pC.

II. 0,5025 „ „ „ „ 0,1035 Pt = 20,58 pC.

III. 0,409 „ „ „ „ 0,840 Pt = 20,53 pC.

	berechnet		gefunden
30 C	2250,0	37,97	37,84
13 H	162,5	2,74	3,21
6 O	600,0	10,12	9,70
2 N	350,0	5,90	6,18
3 Cl	1329,0	22,45	22,40
Pt	1233,5	20,82	20,67
	5925,0	100,00	100,00.

Die Formel des Platindoppelsalzes ist daher :

$$C_{30} H_{12} N_2 O_6 + Cl H + Pt Cl_2.$$

Saures oxalsaures Fucusin.

Dieses Salz kann ziemlich leicht dargestellt werden aus rohem Fucusin durch Digeriren desselben mit einem Ueberschusse von Oxalsäure. Die heifse filtrirte Lösung setzt nach dem Erkalten kleine nadelförmige Krystalle ab. Diese sind anfangs gewöhnlich gefärbt, durch wiederholte Krystallisationen und mit Hülfe von thierischer Kohle lassen sie sich aber leicht in farblosen seidenartigen Nadeln erhalten. Sie sind nicht sehr löslich in kaltem Wasser; in kochendem Wasser und in Weingeist lösen sie sich aber leicht. Die Lösungen reagiren deutlich sauer.

0,3155 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,664 CO_2 und 0,120 HO.

0,336 Grm. desgl. gaben 0,419 Platinsalmiak.

	berechnet	gefunden
34 C	57,01	57,08
14 H	4,06	4,22
2 N	7,74	7,82
14 O	31,19	30,88
	100,00	100,00.

Die Formel dieses Salzes ist daher: $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + 2 C_2 O_3 + 2 HO$. Es ist doppelt oxalsaures Fucusin. Das neutrale Salz ist viel löslicher als das saure, beide gleichen übrigens einander sehr im äufsern Ansehen.

Der vollkommene Isomerismus, welcher zwischen Fucusol und Furfurol stattfindet und welcher sich auch auf die Zersetzungsproducte ausdehnt, ist gewifs sehr auffallend, und mancher Chemiker mag daher geneigt seyn, diese Substanzen als identische Körper anzusehen. Ich war in der That lange Zeit ebenfalls dieser Meinung und erst nach genau angestellten vergleichenden Versuchen mit beiden Oelen und hauptsächlich ihren respectiven Basen, gelangte ich zu dem Schlusse, dafs sie blofs sehr analoge, aber nicht identische Verbindungen sind.

Oel aus Moos.

Eine Quantität gewöhnlichen Mooses (Sphagnum) wurde in dem früher beschriebenen Apparate auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure destillirt. Es lieferte eine beträchtliche Ausbeute an Oel, welches, soweit ich darüber urtheilen kann, mit Fucusol identisch ist. Es bildete mit Ammoniak eine Amidverbindung, welche letztere durch Kochen mit Kalilauge eine ebenso schwierig krystallisirbare Base lieferte und deren Platinsalz dieselben flachen prismatischen Krystalle zeigte, wie die des Fucusinplatinsalzes.

Oel aus Flechten.

Eine gewisse Menge von Cetraria islandica, zusammen mit einigen Species von Usnea, Ramalina etc. wurden ebenfalls auf obige Weise mit Schwefelsäure destillirt. Das erhaltene Oel schien ebenfalls mit Fucusol identisch zu seyn, dem Charakter des Amids, der Base, sowie des Platinsalzes nach zu urtheilen.

Oel aus Farnkraut.

Das sehr häufige Farnkraut Pteris aquilina lieferte durch Destillation mit Schwefelsäure ein Oel, wovon man ein Amid und aus diesem eine krystallinische Base erhielt. Letztere krystallisirte ohne Schwierigkeiten in langen biegsamen Nadeln, ganz ähnlich denen des Furfurins. Ich war anfangs geneigt, dieses Oel als identisch mit Furfurol zu betrachten, da jedoch das Platindoppelsalz der Base nicht in derselben Form krystallisirt wie das correspondirende Furfurinsalz, sondern in flachen prismatischen Krystallen, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, dafs dasselbe verschieden ist sowohl von Fucusol als von Furfurol.

Die Resultate der vorhergehenden Untersuchung, ob ich gleich zugebe, dafs sie sehr unvollkommen sind, scheinen mir interessante botanische Beziehungen anzudeuten. Es scheint wenigstens soviel daraus hervorzugehen, dafs die matière incrustante oder ein ähnlicher Stoff derselbe in allen phanerogamischen Pflanzen ist, indem es durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure ein identisches Product, d. h. Furfurol, liefert. — Die matière incrustante in den Fucusarten hingegen scheint, — wenn auch ganz analog, doch nicht identisch zu seyn mit dem correspondirenden Stoffe in phanerogamischen Pflanzen, insofern sie Fucusol anstatt Furfurol liefert. Dasselbe ist wohl der Fall mit der matière incrustante der Moose und Flechten, die beide in ihrer Structur den Algen viel näher kommen, als den phanerogamischen Gewächsen. Es läfst sich daher annehmen, dafs Moose und Flechten Fucusol, oder jedenfalls ein ganz ähnliches Oel, jedoch kein Furfurol, liefern; Farren im Gegentheil, die durch ihre mehr holzartige Structur etc. von Moosen, Algen und Flechten ziemlich entfernt stehen und den phanerogamischen Pflanzen näher kommen, geben wohl ein Oel, welches in seinen Eigenschaften zwischen Furfurol und Fucusol zu stehen käme.

Untersuchungen über Anisol und Phenetol;

von *August Cahours* *).

In einer Abhandlung über Anisöl und die Anisylsäure **) habe ich gezeigt, dafs dieser letzte Körper bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure, welche mit Baryt verbunden bleibt und einen dem Phenol homologen Körper sich spaltet, welchem ich den Namen *Anisol* beigelegt habe.

In derselben Abhandlung habe ich hinsichtlich des der Anisylsäure metameren salicylsauren Methyloxyds nachgewiesen, dafs diese von der Anisylsäure durch viele Reactionen verschiedene Verbindung, welche namentlich durch ihre Spaltung in Salicylsäure und Holzgeist unter dem Einflufs einer kochenden Lösung von Kalihydrat characterisirt ist, mit überschüssigem Baryt destillirt gleichfalls Anisol liefert, welches mit dem aus Anisylsäure dargestellten identisch ist. Ich habe mit der gröfsten Sorgfalt die Eigenschaften dieser beiden Substanzen verglichen, so die Dichtigkeit, den Siedepunct, die Einwirkung verschiedener Reagentien, ohne den geringsten Unterschied auffinden zu können. Das Anisol zeigt folgende Eigenschaften, welches auch die Quelle seyn möge, aus welcher es erhalten wurde.

Es ist eine farblose, sehr durchsichtige Flüssigkeit, von ziemlich angenehmem, aromatischem Geruch, spec. Gewicht 0,991 bei 15°, Siedepunct 152°. In seinem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure löst es sich vollständig auf, unter Erzeugung einer in Wasser löslichen Verbindung; durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhält man eine Verbindung, welche sich beim Abdampfen in weifsen, sehr glänzenden Schüppchen ausscheidet. Statt des Schwefel-

*) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXVII, p. 439.

**) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. X, p. 327.

säurehydrats kann man auch rauchende Schwefelsäure anwenden und man erhält dieselbe Verbindung; wird aber letztere Säure im Ueberschufs angewendet, so fällt Wasser aus der sauren Flüssigkeit krystallinische Flocken, die sich in Alkohol lösen und daraus durch Abdampfen in feinen Nadeln wieder erhalten werden.

Chlor und Brom bilden, indem sie auf Anisol einwirken, schön krystallisirende Substitutionsproducte. Rauchende Salpetersäure erzeugt in Berührung mit Anisol, je nach dem Verhältnifs der angewandten Substanzen, drei verschiedene Producte. Nimmt man wenig Salpetersäure und vermeidet eine Temperaturerhöhung, so entsteht eine Flüssigkeit, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff des Anisols durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten ist. Behandelt man Anisol mit einem Ueberschufs von rauchender Salpetersäure und kocht einige Minuten lang, so scheidet hinzugesetztes Wasser eine gelbe Flüssigkeit ab, welche bald zu einer bernsteingelben, in kochendem Alkohol leicht löslichen Masse gesteht, die aus den Lösungen in langen, gelblichen Nadeln sich abscheidet : es ist diefs *Binitranisol.* Diese Verbindung wird auch aus der Anisylsäure durch Behandlung mit ihrem dreifachen Gewicht an rauchender Salpetersäure bei 90 bis 100° erhalten; in diesem Falle ist das Binitranisol von einer in schönen goldgelben und glänzenden Schüppchen krystallisirenden Säure begleitet, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Die Eigenschaften des Binitranisols, sowie die des Trinitranisols, sind schon früher beschrieben worden *).

Nitranisol. Man stellt diese Verbindung leicht dar, indem man zu Anisol rauchende Salpetersäure allmählig bringt und das Gefäfs in zerstofsenem Eis abkühlt. Man erhält eine schwärzlichblaue Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles, welche man durch Abwaschen mit schwach alkalischem Wasser reinigt

---

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 236.

und nach Digestion mit Chlorcalciumstücken destillirt. Anfangs geht unverändertes Anisol über, sobald der Siedepunct auf 260° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und sammelt das jetzt übergehende Nitranisol.

So bereitet stellt das Nitranisol eine bernsteingelbe, durchsichtige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Es siedet zwischen 262 und 264° und besitzt einen aromatischen, dem der bitteren Mandeln etwas ähnlichen Geruch. Eine wässerige Kalilösung hat selbst in der Wärme keine Einwirkung auf dasselbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelindem Erwärmen auf und ein Zusatz von Wasser scheidet es aus der Lösung wieder unverändert ab.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es allmählig in Binitranisol und Trinitranisol.

Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird es rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel ab und der Alkohol behält eine neue organische Base in Lösung, welche von Toluidin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff verschieden ist.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{14} \left. \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$; sie gab:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	14	54,90	55,19
Wasserstoff	7	4,57	4,84
Stickstoff	1	9,14	9,29
Sauerstoff	6	31,39	„
		100,00.	

Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitranisol.

Anisidin. Die alkoholische Lösung des Nitranisols wird durch Schwefelammonium zersetzt, die Lösung in gelinder Wärme bis auf ½ oder ⅓ ihres Volums verdampft und mit einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure versetzt, worauf man etwas Wasser zusetzt und den ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Das braun-

gelbe Filtrat scheidet bei allmäligem Verdampfen das salzsaure Salz der neuen Base in Nadeln ab, die man zwischen Fliefspapier trocknet und in einer Retorte mit concentrirter Kalilauge destillirt. Die entweichenden Wasserdämpfe nehmen ein Oel mit, welches beim Erkalten fest wird. Diese Krystalle gaben nach dem Abtropfen und Trocknen bei der Analyse die Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	68,29	67,85
H_9	9	7,32	7,15
N	14	11,38	»
O_2	16	13,01	»
	123	100,00.	

Mit Salzsäure bildet diese Base ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz. Giefst man eine concentrirte, warme Lösung dieses Salzes in eine gleichfalls concentrirte Lösung von Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln des Doppelsalzes ab. Auch mit Oxalsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet diese Base krystallisirbare Salze.

Die Schwierigkeit der Darstellung des Nitranisols, welche die Verwendung einer ziemlich grofsen Menge von Anisol zur Gewinnung ziemlich kleiner Mengen des Products nöthig macht, hat mich gehindert, das Anisidin in gröfserer Menge darzustellen. Das Anisidin enthält 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Toluidin.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitranisol.

Nitranisidin. Da Binitrobenzol und Cumol durch Schwefelammonium leicht in nitrirte Alkaloïde übergeführt werden, so unterwarf ich Binitranisol, welches man in reinem Zustande leicht in grofser Menge erhalten kann, der Einwirkung desselben Mittels. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Binitranisol mit Schwefelammonium, so wird es rasch unter Abscheidung von Schwefel angegriffen und der Alkohol hält eine Substanz in Lösung, welche die Säuren vollkommen sättigt und mit ihnen

krystallisirbare Salze bildet. Um diese Base darzustellen, verdampft man die Lösung in gelinder Wärme bis auf ⅓ ihres Volums, versetzt sie mit einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure, kocht und filtrirt. Auf Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat scheidet sich ein röthlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus. Derselbe wird mit Wasser auf dem Filter abgewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus er beim Erkalten zum grofsen Theil sich abscheidet.

Die hierdurch erhaltene neue Base krystallisirt in langen, granatrothen Nadeln von grofsem Glanz. In kaltem Wasser unlöslich, wird sie in kochendem Wasser in ziemlich bedeutender Menge gelöst, so dafs die Lösung beim Erkalten gesteht. In kochendem Alkohol löst sie sich leicht, Aether löst sie, besonders in der Wärme, leicht auf. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich die Base beim freiwilligen Verdunsten in der Form langer, orangenrother Nadeln ab. Mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure bildet die Base schön krystallisirte Salze. Das schwefelsaure Salz ist in reinem Zustande ganz farblos. Brom greift sie mit Heftigkeit an und es entsteht eine harzartige Substanz, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Bei der Analyse gab diese Substanz :

	berechnet		gefunden		
C_{14}	84	50,00	50,16	49,91	49,79
H_8	8	4,76	4,89	4,85	4,81
N_2	28	16,67	16,52	16,59	„
O_6	48	28,57	„	„	„
	168	100,00			

Bei gelindem Erwärmen schmilzt diese Substanz und erstarrt beim Erkalten wieder zu strahlenförmig gruppirten, feinen und langen Nadeln; bei etwas stärkerem, allmähligem Erhitzen stöfst

sie gelbe Dämpfe aus, welche an die kälteren Theile des Gefäfses sich in Form feiner Nadeln von derselben Farbe ansetzen.

Rauchende Salpetersäure greift, besonders in der Wärme, das Nitranisidin lebhaft an; rothe Dämpfe entweichen in bedeutender Menge und man erhält eine zähe, in Säuren nicht mehr lösliche Substanz, welche durch Alkalien tief braun gefärbt wird.

Das *salzsaure Nitranisidin* wird leicht durch Auflösen der Base in kochender Salzsäure, bei langsamem Abkühlen erhalten. Es scheidet sich hierbei bald in schwach braun gefärbten Nadeln ab, die man zwischen Filtrirpapier prefst, wodurch die braune Substanz grofsentheils entfernt wird. Durch ein- oder zweimalige Krystallisation erhält man eine fast farblose Substanz in der Form schöner, prismatischer Nadeln. In kochendem Wasser löst sie sich leicht auf, wenig in der Kälte. Die Analyse dieses Salzes ergab :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84,0	41,07	40,89
H_9	9,0	4,40	4,47
N_2	28,0	13,69	13,56
Cl	35,5	17,36	17,50
O_6	48,0	23,48	»
	204,5	100,00.	

Das *bromwasserstoffsaure Nitranisidin* wird wie das vorhergehende Salz dargestellt. Es krystallisirt, nach sorgfältiger Reinigung, gleichfalls in fast farblosen Nadeln. Eine Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts, sowie eine Brombestimmung, führten zur Formel : C_{14} H_8 N_2 O_6, H Br.

Das *Platindoppelsalz* erhält man durch Eingiefsen einer warmen und concentrirten Lösung von Platinchlorid in eine ebenso concentrirte und warme Lösung der salzsauren Base. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Doppelsalz in orangebraunen Nadeln ab. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84,0	22,45	22,34
H_9	9,0	2,41	2,61
Cl_3	106,5	28,46	„
Pt	98,7	26,37	26,25
N_2	28,0	7,48	„
O_6	48,0	12,83	„
	374,2	100,00.	

Das schwefelsaure Nitranisidin wird durch Auflösen der Base in einer warmen, mit ihrem $2\frac{1}{2}$fachen Volum von Wasser versetzten Schwefelsäure erhalten. Die ungereinigte Base giebt eine schwärzlichbraun gefärbte Lösung, die gereinigte Base eine kaum gefärbte; in allen Fällen erhält man das schwefelsaure Salz farblos und vollkommen rein, wenn man die Lösung im Wasserbad bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das schwefelsaure Salz als strahlige, tief braun gefärbte Masse aus, die man durch Pressen zwischen Papier fast ganz von färbender Substanz befreit. Eine abermalige Krystallisation im leeren Raum giebt ein vollkommen reines Product. Das auf diese Weise dargestellte schwefelsaure Salz stellt weiche, seideglänzende Nadeln dar, die sich strahlenförmig gruppiren. Es löst sich leicht in Wasser, besonders wenn dieses schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	38,71	38,94	38,60
H_9	9	4,14	4,29	4,24
N_2	28	12,90	12,63	„
S	16	7,37	„	„
O_{10}	80	36,88	„	„
	217	100,00.		

Das *salpetersaure Nitranisidin* erhält man durch Sättigen der Base mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., die mit ihrem

gleichen Volum Wasser verdünnt ist, wobei man gelinde erwärmt. Da dieses Salz in der Wärme weit leichter löslich ist als in der Kälte, so scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig in bräunlichen Nadeln ab. Um es vollkommen rein zu erhalten, prefst man es zwischen Fliefspapier und löst es hierauf bis zur Sättigung in warmem Wasser, welches mit Salpetersäure schwach angesäuert ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich prismatische Nadeln ab, welche eine ziemlich bedeutende Gröfse erreichen können. Die Zusammensetzung des Salzes ist :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	36,37	36,44	36,42
H_9	9	3,89	3,84	3,80
N_3	42	18,18	18,05	„
O_{12}	96	41,56	„	„
	231	100,00.		

Nitrobenzanisidin. Läfst man Krystalle von Nitranisidin in Chlorbenzoyl fallen, so entsteht in der Kälte keine Einwirkung; erhöht man aber allmählig die Temperatur, so zeigt sich bald eine ziemlich lebhafte Reaction, in welcher Salzsäure frei wird und eine dem Benzamid oder Benzanilid ähnliche Verbindung entsteht. Um dieses Product in reinem Zustande zu erhalten, behandelt man die durch die vorhergehende Reaction fest gewordene Masse nacheinander mit reinem Wasser, mit Salzsäure und mit alkalischer Flüssigkeit; hierdurch wird Nitranisidin und Benzoësäure entfernt, welche sonst die Substanz verunreinigen könnten. Nach wiederholtem Auswaschen mit reinem Wasser löst man den Rückstand vollständig in kochendem Alkohol auf; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Nitrobenzanisidin fast vollständig ab.

Das so dargestellte Product stellt kleine, blondgefärbte Nadeln dar. In kaltem oder warmem Wasser ist es ganz unlöslich und in Alkohol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum. Kochender Alkohol löst es ziemlich reichlich und scheidet

es beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln ab. Aether löst es in kleiner Menge, selbst beim Kochen, und scheidet es beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, indem sie sich tief braunroth färbt. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden	
C_{28}	168	61,76	61,55	61,52
H_{12}	12	4,41	4,53	4,62
N_2	28	10,29	10,09	„
O_8	64	23,54	„	„
	272	100,00.		

Nitrocinnanisidin. Diese Verbindung wird in gleicher Weise wie die vorhergehende erhalten, wenn man Chlorbenzoyl durch Chlorcinnamyl ersetzt. Man reinigt es nach demselben Verfahren. Dieser in kaltem Alkohol wenig lösliche Körper wird von kochendem Alkohol leicht aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelblichen Nadeln aus. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden
C_{32}	192	64,43	64,52
H_{14}	14	4,69	4,82
N_2	28	9,39	„
O_8	64	21,49	„
	298	100,00.	

Chlorcumyl und Chloranisyl geben beim Zusammenbringen mit Nitranisidin analoge Producte.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Trinitranisol.

Binitranisidin. Wenn man bei gelinder Wärme Trinitranisol mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung digerirt, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Farbe an, die bald tief braun wird und nach einiger Zeit gesteht dieselbe zu einer Masse. Wenn

man keine Einwirkung mehr bemerkt, erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen und verdampft sie auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volums : hierauf versetzt man sie mit überschüssiger Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, kocht und filtrirt. Das klare, bräunlich gefärbte Filtrat trübt sich auf Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium und läfst tiefroth gefärbte Flocken fallen, welche ein neues Alkaloïd darstellen.

Wenn man diesen Körper mit Wasser wiederholt abwäscht, hierauf entweder im leeren Raum oder im Wasserbad trocknet, so besitzt er folgende Eigenschaften : es ist ein Pulver von bald lebhaft rother, bald violettrother Farbe, je nach der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde; dasselbe zeigt keine Spuren von Krystallisation. Wasser löst in der Kälte nur Spuren davon, bei der Kochhitze nimmt es eine kleine Menge auf und färbt sich orangengelb. Kalter Alkohol löst nur wenig davon; in der Wärme nimmt er aber eine reichliche Menge auf und scheidet bei allmähligem Erkalten dunkel violette Nadeln ab, die den Zinnoberkrystallen ähnlich sind. Es schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und bildet beim Erkalten eine strahlenförmig krystallisirte Masse von schwärzlich-violetter Farbe, ähnlich dem Zinnober.

Diese Base bildet mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösliche und krystallisirbare Salze, wenn man die Säure im Ueberschufs anwendet; Wasser zersetzt diese Verbindungen und scheidet die Base ab.

Rauchende Salpetersäure greift die Base beim Kochen lebhaft an und verwandelt sie in eine gelblichbraune, harzartige Substanz, die sich in Kali mit intensiv brauner Farbe löst.

Die Zusammensetzung der Base ist :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	39,43	39,30	39,22
H_7	7	3,28	3,33	3,37
N_3	42	19,71	19,43	„
O_{10}	80	37,58	„	„
	213	100,00.		

Chrysanissäure. Behandelt man Anisylsäure oder Nitranisylsäure mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich, je nach der Dauer der Reaction und dem Verhältnifs der angewandten Substanzen, Binitranisol oder Trinitranisol; aufserdem aber entstehen häufig reichliche Mengen einer Säure, welche aus alkoholischen Lösungen beim Erkalten in prächtig goldgelben, rhombischen Blättchen krystallisirt.

Diese Säure, welche ich *Chrysanissäure* nenne, besitzt eine merkwürdige Zusammensetzung; sie ist nämlich dem Trinitranisol isomer und daher eine der Pikrinsäure homologe Säure.

Um die Säure mit Leichtigkeit und in ansehnlicher Menge zu erhalten, verfährt man in folgender Weise: Man kocht gelinde, eine halbe bis dreiviertel Stunden hindurch, gut getrocknete Anisylsäure mit rauchender Salpetersäure, worauf man das Feuer entfernt und die saure, etwas dicke Flüssigkeit mit ihrem fünfzehn- bis zwanzigfachen Volum Wasser übergiefst. Hierbei scheidet sich sogleich ein gelbes Oel ab, welches bald mit derselben Farbe fest wird. Die feste Masse ist ein Gemenge von Chrysanissäure und je nach der Dauer der Reaction von Bi- oder Trinitranisol. Da erstere Substanz sich in Ammoniak leicht löst, während die beiden anderen darin vollkommen unlöslich sind, so kann man sich dieses Mittels zur Trennung bedienen. Man bringt daher die gepulverte Mischung auf ein Filter und giefst Ammoniak darauf, welches mit seinem drei- bis vierfachen Volum Wasser vermischt wurde, so lange dieses noch etwas auszieht. Die vereinigten Waschwasser werden auf ein Drittel ihres Volums eingeengt; beim Erkalten sieht man bald eine grofse Menge

brauner Nadeln von chrysanissaurem Ammoniak sich abscheiden. Dieses Salz löst man in Wasser auf und versetzt die Lösung mit verdünnter Salpetersäure; es scheiden sich gelbe Flocken ab, die man auf dem Filter wiederholt mit Wasser auswäscht, hierauf zuerst auf einer porösen Unterlage und endlich durch Pressen zwischen Fliefspapier trocknet. In Alkohol ist die Substanz in der Wärme ziemlich leicht löslich und da kalter Alkohol nur wenig gelöst behält, so scheiden sich beim Abkühlen der heifsen Lösung allmählig prächtig goldgelbe, kleine Schüppchen ab, die man auf Fliefspapier in trockner Luft trocknet. In Wasser ist die Chrysanissäure in der Kälte nicht merklich löslich, in der Wärme wird eine kleine Menge davon aufgenommen und beim Erkalten in Krystallen abgeschieden. Auch Aether löst die Säure auf, besonders in der Wärme und beim Verdunsten hinterbleiben besonders glänzende, gelbe Blättchen. Die Säure schmilzt bei gelindem Erwärmen und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen stöfst sie gelbe Dämpfe aus, die sich an die kälteren Theile der Retorte als sehr glänzende, gelbe Schüppchen absetzen. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird die Chrysanissäure in Pikrinsäure verwandelt. Beim Kochen mit Chlorkalklösung liefert die Säure viel Chlorpikrin.

Mit der zur Sättigung nothwendigen Menge von Kali zusammengebracht bildet sie ein sehr lösliches Salz; ein Ueberschufs an Kali zersetzt sie und erzeugt eine braune Substanz.

Die Zusammensetzung der Chrysanissäure ist :

	berechnet		gefunden		
C_{14}	84	34,57	34,47	34,54	34,60
H_5	5	2,06	2,02	1,92	2,07
N_3	42	17,28	17,36	17,63	17,45
O_{14}	112	46,09	„	„	„
	243	100,00.			

Diese Säure ist daher dem Trinitranisol isomer und kann als methylirte Pikrinsäure betrachtet werden :

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ N_3\ O_{14}}_{\text{Chrysanissäure.}} = \underbrace{C_{12}\ H_3\ N_3\ O_{14}}_{\text{Pikrinsäure.}} + C_2\ H_2$$

Chrysanissaures Ammoniak. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Chrysanissäure in überschüssigem verdünntem Ammoniak und Einengen im Wasserbad; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich bei hinreichender Concentration das Salz in kleinen braunen Nadeln ab, die nach dem Trocknen viel Glanz besitzen. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung werden schönere Krystalle erhalten.

Die Zusammensetzung des Salzes ist :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	32,32	32,72
H_8	8	3,08	3,14
N_4	56	21,54	21,29
O_{14}	112	43,06	»
	260	100,00	

Eine Lösung von chrysanissaurem Ammoniak giebt mit den Metalllösungen folgende Reactionen : Mit Kupferoxydlösung einen gelblich-grünen gallertartigen Niederschlag; mit Eisenoxydsalzen einen hellgelben, mit Zinkoxyd einen hellgelben Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht in der verdünnten Lösung sogleich kein Niederschlag; die concentrirte Lösung giebt röthlich-gelbe Flocken. Essigsaures Bleioxyd fällt reichliche, schön chromgelbe Flocken; salpetersaures Silberoxyd schön gelbe Flocken, salpetersaures Kobaltoxyd giebt einen gallertartigen, grünlichgelben Niederschlag.

Chrysanissaures Silberoxyd. Durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet es schön gelbe Flocken, welche man auf dem Filter mit Wasser auswäschst und im leeren Raum trocknet.

Die Analyse ergab :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	24,00	24,11	23,83
H_4	4	1,14	1,19	1,22
Ag	108	30,85	30,90	„
N_3	42	12,00	„	„
O_{14}	112	32,01	„	„
	350	100,00.		

Chrysanisäther. Man erhält diese Verbindung durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Chrysanissäure in Alkohol mit trocknem Salzsäuregas, worauf man zum Sieden erwärmt, einige Zeit darin erhält und endlich Wasser zusetzt. Es scheidet sich hierbei ein voluminöser Niederschlag ab, welchen man auf ein Filter bringt, mit ammoniakhaltigem Wasser zur Entfernung beigemengter Chrysanissäure, zuletzt mit reinem Wasser auswäscht, trocknet und in kochendem Alkohol löst, woraus beim Erkalten tief goldgelb gefärbte, durchsichtige Schüppchen sich abscheiden. Aether löst sie in der Wärme auf und hinterläfst beim Verdampfen kleine glänzende Blättchen. Sie schmelzen bei etwa 100° C. Die Analyse derselben ergab :

	berechnet		gefunden	
C_{18}	108	39,85	39,70	39,59
H_9	9	3,32	3,27	3,39
N_3	42	15,49	15,27	„
O_{14}	112	41,34	„	„
	271	100,00.		

Sulfanisolid. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Anisol, so werden sie absorbirt und die Flüssigkeit verdickt sich allmählig. Bringt man hierauf Wasser hinzu, so werden drei Producte abgeschieden, nämlich: unverändertes Anisol, das auf der Oberfläche schwimmt, Sulfanisolsäure, welche gelöst bleibt und eine auf dem Boden des Gefäfses in feinen Nadeln sich absetzende Substanz; diefs

ist das *Sulfanisolid.* Um es rein zu erhalten, nimmt man das unangegriffene Anisol mit der Pipette ab, giefst die saure Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht die Nadeln wiederholt mit Wasser ab. Sie werden hierauf getrocknet und in Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in reinem Zustande abscheiden.

Das hierdurch erhaltene Sulfanisolid stellt feine Nadeln von Silberglanz dar. In Wasser unlöslich, wird es von Alkohol und Aether leicht aufgenommen und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen abgeschieden. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es, in höherer Temperatur sublimirt es. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfanisolsäure auf. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	60,42	60,29	60,16
H_7	7	5,03	5,20	5,12
S	16	11,51	„	„
O_4	32	23,04	„	„
	139	100,00.		

Bichlorsalicyläther. Bei meiner Untersuchung des salicylsauren Aethyloxyds und Methyloxyds habe ich gezeigt, dafs man durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf letzteren Körper ein prächtig krystallisirtes Product erhält, das durch Substitution von 2 Aeq. Brom für 2 Aeq. Wasserstoff aus demselben entstanden ist. Ich habe die entsprechende gechlorte Verbindung durch Einleiten eines Chlorstroms in Salicyläther, welcher im Wasserbad erwärmt wurde, erhalten : gegen das Ende der Einwirkung gesteht die Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Auspressen zwischen Fliefspapier und ein- oder zweimalige Krystallisation aus Alkohol. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist :

	berechnet		gefunden	
C_{18}	108	45,95	45,65	45,79
H_8	8	3,41	3,36	3,52
Cl_2	61	30,21	30,41	„
O_6	48	20,43	„	„
	235	100,00.		

Binitrosalicyläther. Ich habe früher nachgewiesen, dafs durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Salicylsäure und absolutem Alkohol, der dem salicylsauren Methyloxyd sehr ähnliche Salicyläther erhalten wird. So entstehen durch Einwirkung von Chlor und Brom auf letzteren verschiedene Producte, welche den auf gleiche Weise aus der Methylverbindung erhaltenen isomorph sind. Auch die rauchende Salpetersäure liefert ein in langen biegsamen Nadeln krystallisirendes Product, welches dem anilsauren Methyloxyd isomorph ist; es ist diefs der Aniläther. Wendet man statt Salpetersäure ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure an, so erhält man einen in kochendem Alkohol löslichen Körper, welcher sich beim Erkalten in schönen, blafsgelb gefärbten Schüppchen abscheidet; dem Aussehen nach könnte man ihn mit binitrosalicylsaurem Methyloxyd verwechseln. Diefs ist der Aether der Binitrosalicylsäure, wie folgende Analysen zeigen :

	berechnet		gefunden	
C_{18}	108	42,19	42,28	42,33
H_8	8	3,12	3,22	3,16
N_2	28	10,94	10,70	„
O_{14}	112	43,75	„	„
	156	100,00.		

Der Binitrosalicyläther vereinigt sich mit den Alkalien zu löslichen und krystallisirbaren Verbindungen. Kocht man ihn einige Minuten lang mit kaustischem Kali, so zersetzt er sich und liefert wieder Alkohol und binitrosalicylsaures Kali.

Einwirkung der wasserfreien Alkalien auf den Salicyläther.

Phenetol. Ich habe angegeben, dafs der Salicyläther gerade so wie das salicylsaure Methyloxyd in bestimmten Verhältnissen krystallisirbare Verbindungen eingeht. Unterwirft man die vollkommen getrocknete Barytverbindung dieses Körpers der trocknen Destillation, so bleibt ein Rückstand von kohlensaurem Baryt, während eine klare, farblose, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit übergeht, die ich Phenetol *) nenne.

Man reinigt die Substanz durch wiederholtes Waschen mit warmem, alkalisch gemachten Wasser, behandelt sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt sie. Das so dargestellte Phenetol besitzt folgende Eigenschaften: es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und von angenehmem, aromatischem Geruch ist. Es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, nicht in Wasser; durch Kalilösung erleidet es weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer gepaarten Säure auf, welche mit Baryt ein lösliches und krystallisirendes Salz liefert. Von rauchender Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen; bei wenig Säure erhält man ein bräunlich-roth gefärbtes Oel; durch abermaliges Kochen mit frischer Salpetersäure entsteht ein gelber Körper, welcher mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst sich beim Verdampfen in gelblichen, dem Binitranisol ähnlichen Nadeln abscheidet.

Chlor und Brom bilden mit dieser Substanz krystallisirbare Producte, welche ich aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht habe.

Die Analyse des Phenetols ergab die Zusammensetzung :

---

*) Durch dieselbe Reaction hat kürzlich Baly den nämlichen Körper erhalten und in diesen Annalen Bd. LXX, S. 269 unter dem Namen Salithol beschrieben. d. R.

	berechnet		gefunden	
C_{16}	96	78,68	78,48	78,72
H_{10}	10	8,18	8,29	8,22
O_2	16	13,14	13,23	13,06
	122	100,00	100,00	100,00.

Es ist diefs demnach eine dem Anisol homologe Verbindung:

$$\underbrace{C_{16}\ H_{10}\ O_2}_{\text{Phenetol.}} = \underbrace{C_{14}\ H_8\ O_2}_{\text{Anisol.}} + C_2\ H_2$$

Ebenso wie ich zu der Annahme geführt wurde, dafs Anisol phenylsaures Methyloxyd sey, könnte man das Phenetol als phenylsaures Aethyloxyd betrachten. In ihrem Siedepunct zeigen sie denselben Unterschied, wie zwei entsprechende Aethyl- und Methylverbindungen. Das Anisol siedet bei 152°, das Phenetol bei 172°.

Binitrophenetol. Giefst man auf Phenetol rauchende Salpetersäure, so findet eine lebhafte Einwirkung statt und die Mischung erwärmt sich stark. Hat man ein, dem des Phenetols gleiches, Volum von Salpetersäure hinzugebracht, so verdünnt man die röthliche Flüssigkeit mit Wasser, wobei sich ein braunes Oel auf dem Boden des Gefäfses abscheidet. Versucht man nach dem Abwaschen des Oels mit alkalischer Flüssigkeit und später mit reinem Wasser, dasselbe zu destilliren, so bemerkt man, dafs es keinen constanten Siedepunct zeigt; die ersten Portionen des Destillats sind ferner leichtflüssig, während die späteren beim Erkalten fest werden.

Da ich das Phenetol nur in ziemlich kleiner Menge darstellen konnte, so mufste ich auf die Reindarstellung der flüssigen Verbindung, welche wahrscheinlich Nitrophenetol ist, verzichten, und ich habe meine Aufmerksamkeit nur auf die feste Verbindung gerichtet, welche sich leichter gewinnen läfst.

Zur Darstellung dieser Substanz behandelt man Phenetol mit seinem gleichen Volum rauchender Salpetersäure, welche letztere man in kleinen Portionen zusetzt und läfst hierauf einige Minuten

kochen. Die saure Flüssigkeit, welche anfangs eine tief orangenbraune Farbe besitzt, nimmt eine immer heller werdende gelbe Farbe an. Man hält hierauf mit dem Kochen ein und giefst Wasser hinzu, wodurch ein gelbliches Oel niedergeschlagen wird, welches bald Butterconsistenz annimmt und zuletzt ganz fest wird. Nach wiederholtem Abwaschen mit Wasser prefst man es zwischen Fliefspapier und löst es in kochendem Alkohol auf, woraus es sich beim Erkalten in der Form gelber Nadeln abscheidet, welche viel Aehnlichkeit mit Binitranisol besitzen. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt diese Substanz ohne Rückstand, wenn man mit wenigen Decigrammen operirt. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und reichlichem Absatz von Kohle. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist :

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	45,28	44,71
H_8	8	3,77	4,03
N_2	28	13,21	13,03
O_{10}	80	37,74	»
	212	100,00.	

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitrophenetol.

Nitrophenetidin. Leitet man durch eine alkoholische Lösung von Binitrophenetol gleichzeitig einen Strom von Schwefelwasserstoff und von Ammoniak, so scheidet sich bald Schwefel ab, während der Alkohol eine Base gelöst enthält, welche mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze bildet. Ich habe mich aufserdem versichert, dafs dieselbe in Berührung mit Chlorbenzoyl in der Wärme eine ziemlich heftige Reaction bewirkt und dafs hierbei ein in Alkohol kaum löslicher Körper entsteht, welcher sich beim Erkalten in kleinen Nadeln abscheidet, die mit den durch gleiche Behandlungsweise des Nitranisidins erhaltenen grofse Aehnlichkeit zeigen.

Die Zusammensetzung dieser Base ist :

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	52,7	52,60
H_{10}	10	5,5	5,41
N_2	28	15,4	„
O_6	48	26,4	„
	182	100,0.	

Diese Base stellt die Nitroverbindung einer anderen Base, von der Formel: C_{16} H_{11} NO_2 dar, welche letztere Phenetidin genannt werden mag.

Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen demnach in Berührung mit dem Salicylsäureäther aus diesem neue Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung die offenbarste Analogie mit den unter ähnlichen Verhältnissen aus dem salicylsauren Methyloxyd entstehenden Körpern besitzen. Die Verbindungen der ersten Gruppe unterscheiden sich von denen der zweiten nur durch einen Mehrgehalt von C_2 H_2.

Ueber die Nitroprussidverbindungen, eine neue Klasse von Salzen;

von Dr. *Lyon Playfair* *).

Bei einer Untersuchung über die Constitution der Ferrocyanverbindungen fand ich es nöthig, die etwas sonderbare Einwirkung der Salpetersäure auf das Ferrocyankalium näher zu studiren. Ich wurde hierdurch zur Entdeckung einer eigen-

*) Auszug aus einer den 21. Juni 1849 vor der Royal Society of London gelesenen Abhandlung.

thümlichen Klasse von Verbindungen geführt, welche den Gegenstand vorliegender Abhandlung ausmachen.

Thomson *) hat schon die bei der Behandlung des Blutlaugensalzes mit Salpetersäure stattfindende Reaction der Untersuchung unterworfen; er fand, dafs hierbei Cyangas, Stickgas, Stickoxyd und Kohlensäure frei werden, während im Rückstand Eisenoxyd und Kali mit Salpetersäure verbunden bleiben. Döbereiner beobachtete, dafs vor der vollständigen Zersetzung hierbei eine kaffeebraune Flüssigkeit erhalten werde, welche Eisenoxydulsalze dunkelblau fälle. Gmelin, dem die Chemie so viele wichtige Entdeckungen über die Cyanverbindungen verdankt, bemerkte, dafs die erwähnte kaffeebraune Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelalkalimetallen eine prächtig purpurne oder blaue Färbung annahm. Diefs ist das Wesentliche von dem bis jetzt über diese Reaction Bekannten.

Ich fand, dafs bei der Digestion von Ferrocyankalium mit verdünnter Salpetersäure eine kaffeebraune Flüssigkeit erhalten werde, welche die von Döbereiner und Gmelin angegebenen Eigenschaften besafs. Bei der Einwirkung der Salpetersäure trat nur anfangs Stickoxydgas auf, so lange die Reaction sehr heftig war, später verschwand es. Es war daher nothwendig, die Einwirkung von Stickoxydgas zu untersuchen. Stickoxydgas wird von Cyankalium leicht aufgenommen; die Lösung färbt sich roth und setzt eine schwarze, dem Paracyan ähnliche Substanz ab. Diese rothe Lösung gab auf Zusatz eines Schwefelalkali's keine weitere Färbung. Sie wurde nun durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul in ein Ferrocyanmetall verwandelt; hierauf erhielt man mit löslichen Schwefelmetallen eine prächtige Purpurfarbe. Es gieng hieraus hervor, dafs das Stickoxyd bei der Reaction eine Hauptrolle spielt und aus diesem

---

*) Gmelin's Handbuch IV, 370.

Grunde wurde die Einwirkung von Stickoxyd auf Ferrocyankalium untersucht. Es ergab sich hierbei, dafs Stickoxyd durch eine Lösung von Ferrocyankalium geleitet werden kann, ohne dafs eine merkliche Aenderung eintritt; wenn aber das Ferrocyankalium mit soviel Säure versetzt wird, als zur Sättigung der darin enthaltenen Basis nothwendig ist, so wird das Stickoxyd beim Erwärmen reichlich absorbirt, aber nicht in der Kälte, und die hierbei entstehende Flüssigkeit bringt mit Schwefelmetallen die intensive Färbung hervor. Ferrocyanblei oder irgend ein anderes Ferrocyanmetall gab nach dem Vermischen mit starken Säuren ein ähnliches Resultat. Es ist daher klar, dafs die eigenthümliche Verbindung aus reiner Ferrocyanwasserstoffsäure sich darstellen lassen müsse. Diese Säure wurde aus ihrem Bleisalz durch Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff isolirt und der Ueberschufs des letzteren durch Zusatz von wenig Bleisalz entfernt. Die filtrirte Ferrocyanwasserstoffsäure erlitt durch Einleiten von Stickoxydgas in der Kälte keine Aenderung, aber beim Erwärmen derselben im Wasserbad wirkte das Gas ein. Die erste Umänderung bestand in der Verwandlung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferridcyanwasserstoffsäure:

$$4(Fe\,Cy_3 + 2\,H) + NO_2 = 2(Fe_2\,Cy_6 + 3\,H) + 2\,HO + N.$$

Bevor diese Umbildung vollendet war, fand nicht die geringste Färbung auf Zusatz eines Schwefelalkali's statt. Sobald indessen die Lösung mit Eisenchlorid keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr gab, nahm sie allmählig eine rothe Farbe an, fuhr fort Gas zu entwickeln und gab hierauf, nach der Neutralisation, mit Schwefelalkalien die erwähnte Färbung. Mit Eisenoxydulsalzen gab sie die blaue Fällung der Ferridcyanwasserstoffsäure. In dem Maafse als das Gas länger durch die Lösung strich, nahm die Intensität der blauen Fällung mit Eisenoxydullösung ab und zuletzt entstand mit diesem Reagens ein hell lachsfarbiger Niederschlag. Es war somit die Säure der

neuen Verbindung *) in Lösung enthalten. Dieses Verfahren ist indessen nicht zur Darstellung hinreichender Mengen der Säure geeignet.

Da das Stickoxydgas eine Hauptwirkung bei der Umwandlung der Ferrocyanverbindungen in die neue Säure hatte, so mufste man in der Weise verfahren, dafs ein Entweichen desselben verhindert wurde. Es gelang dieses ziemlich durch sorgfältiges Abkühlen der Mischung von Salpetersäure und Blutlaugensalz zu Anfang der Einwirkung, doch wird immer etwas Stickoxydgas entwickelt, während später dasselbe so gut wie vollständig verschwindet. Das reichlich entbundene Gas brennt mit der characteristischen Purpurflamme des Cyans. Leitet man es nach Beendigung der ersten stürmischen Einwirkung durch Eisenvitriollösung, so bemerkt man keine Schwärzung desselben, so dafs also Stickoxydgas nicht mehr vorhanden ist. Barytwasser wird durch das Gas getrübt, es scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, die Lösung enthält cyansauren Baryt und Cyanbarium; wird das Gas über Quecksilber aufgefangen und Kalilauge hinzugebracht, so bleibt ein Theil des Gases unabsorbirt, welcher sich als Stickstoff zu erkennen giebt. Das entweichende Gas wird von Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen und das Wasser erhält hierdurch einen starken Geruch nach Cyan und einem eigenthümlich stechend riechenden Gas, welches Cyansäurehydrat zu seyn scheint. Mit Ammoniak behandelt setzt es Azulmsäure und die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Cyans ab. Folgendes Verfahren schien zur Darstellung der Salze der neuen Säure am geeignetsten zu seyn. Käufliche Salpetersäure wird mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit gepulvertem Ferrocyankalium in dem Verhältnifs zu-

---

*) Die saure Flüssigkeit gab bei der Neutralisation mit kohlensauren Alkalien auch salpetersaures Salz, obwohl das Stickoxydgas durch Wasser geleitet worden war.

sammengebracht, dafs auf 100 Thle. Blutlaugensalz soviel Säure kommt, als zur Neutralisation von 63 Thln. kohlensaurem Natron erforderlich ist (auf 2 Aeq. Blutlaugensalz 5 Aeq. Salpetersäurehydrat). Diese Säuremenge hat die gröfste Ausbeute gegeben, aber es ist bemerkenswerth, dafs schon der fünfte Theil derselben zur Umwandlung eines verhältnifsmäfsig viel beträchtlicheren Theils des Blutlaugensalzes ausreichend ist. Die ganze Säuremenge wird auf einmal zu dem Blutlaugensalz gesetzt, wobei die Mischung ein milchiges Aussehen annimmt; bald löst sich das Salz mit kaffeebrauner Farbe auf und es entweicht eine reichliche Menge des beschriebenen Gases. Nach vollendeter Auflösung setzt man die Flüssigkeit in einem Kolben der Wärme des Wasserbades aus, wobei die Gasentwickelung fortdauert; nach einiger Zeit entsteht mit Eisenvitriol kein Niederschlag mehr von Berlinerblau, sondern einer von dunkelgrüner oder bläulicher Farbe. Man entfernt jetzt das Feuer, läfst die Lösung abkühlen, wobei reichliche Mengen von salpetersaurem Kali auskrystallisiren, welches immer mit mehr oder weniger von einer eigenthümlichen weifsen Substanz vermengt ist. Die dunkelbraune, kaffeefarbige Mutterlauge wird mit kohlensaurem Natron oder Kali, je nachdem man das Natron- oder Kalisalz der Säure darstellen will, neutralisirt. Die neutrale Lösung enthält ein Eisenoxydsalz gelöst, denn auf Zusatz von Blutlaugensalz schlägt sich Berlinerblau nieder. Man kocht die neutrale Lösung, wobei gewöhnlich ein grüner Niederschlag, zuweilen auch ein braun gefärbter sich abscheidet; das Filtrat ist rubinroth gefärbt und enthält nur neben salpetersaurem Salz das Alkalisalz der neuen Säure. Ersteres wird durch Umkrystallisiren auf später zu erwähnende Weise entfernt. Das Natronsalz läfst sich am leichtesten darstellen.

Es ist wesentlich, bei der vorhergehenden Bereitung kohlensaures Alkali und nicht kaustisches anzuwenden, weil in letzterem Falle gewöhnlich Ferrocyanmetalle sich beimengen.

Statt des gelben Blutlaugensalzes kann man auch Ferridcyankalium anwenden.

Es ist erwähnt worden, dafs unter den gasförmigen Producten der Einwirkung Kohlensäure auftritt. Diese Säure fehlt fast vollkommen, wenn auf 2 Aeq. Blutlaugensalz nur 1 Aeq. Salpetersäure angewendet wird; ihre Menge ist dagegen beträchtlich, wenn man 5 Aeq. Salpetersäure nimmt. In demselben Verhältnifs, in welchem die Menge der Kohlensäure sich vermindert, vermehrt sich die Ausbeute an der bereits erwähnten, weifsen Substanz und bei reichlicher Entbindung von Kohlensäure erhält man kaum etwas davon. Bei der Anwendung von 1 Aeq. Salpetersäure auf 2 Aeq. Blutlaugensalz betrug die Ausbeute daran 5 pC.; um möglichst viel davon zu erhalten, mufs man die Reaction ziemlich verlangsamen. Der weifse Körper wird mit dem auskrystallisirten Salpeter vermengt erhalten und durch Auflösen des letzteren in Wasser von ihm befreit. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird er selbst beim Kochen nur in geringer Menge aufgenommen und beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Durch Anwendung von kochendem Wasser läfst er sich daher leicht rein erhalten. Zwischen zwei Uhrgläsern läfst er sich ohne Zersetzung sublimiren. Die folgenden Analysen I. sind mit dem durch Krystallisation aus Wasser, II. dem durch Sublimation gereinigten Körper angestellt:

	berechnet	I.		II.	
C_2	27,27	27,26	27,11	27,02	27,32
N	31,81	31,96	31,96	31,58	31,58
H_2	4,54	4,59	4,59	4,61	4,59
O_2	36,38	36,19	36,34	36,79	36,51
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieser Zusammensetzung nach läfst sich der Körper als durch Vereinigung von Cyan mit Wasser in Statu nascenti entstanden betrachten. Durch Behandlung mit Säuren zerfällt der Körper in Oxalsäure und in Ammoniak. Diese Zersetzung und

die Analysen beweisen, dafs es *Oxamid* *) ist. Die Bildung desselben in einem Oxydationsprocefs ist sehr überraschend und macht vielleicht die theoretische Zusammensetzung desselben als 2 CO + NH_2 einigermafsen zweifelhaft. Das Auftreten von Kohlensäure läfst sich nun leicht durch die Oxydation der aus dem Oxamid frei gewordenen Oxalsäure erklären.

Nitroprussidverbindungen **).

Der Character der Nitroprussidmetalle ist so entschieden ausgesprochen, dafs sie mit keiner anderen Reihe von Verbindungen verwechselt werden können. Sie sind gewöhnlich stark gefärbt; das Kalium-, Ammonium-, Natrium-, Barium-, Calcium- und Bleisalz sind von tief rother oder rubinrother Farbe, sie sind in Wasser leicht löslich und färben dasselbe dunkelroth. Alkohol fällt die Salze nicht aus ihren Lösungen. Die löslichen Salze krystallisiren leicht und werden in wohl ausgebildeten grofsen Krystallen erhalten. Die Kupfer-, Zink-, Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Silberverbindungen sind ganz oder nahezu unlöslich.

In folgender Tabelle sind einige Reactionen der löslichen Salze zusammengestellt :

Reagentien :	Verhalten :
Schwefealkalimetalle . .	Prächtige Purpurfarbe.
Schwefelwasserstoff . .	Berlinerblau, ein Ferrocyanmetall und eine eigenthümliche Verbindung.

*) Man findet gewöhnlich angegeben, dafs Oxamid von allen Säuren in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxamid aber reichlich auf und läfst es auf Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen.

**) Hr. Playfair nennt obige Verbindungen „Nitroprussides“. Es ist nothwendig, darauf aufmerksam zu machen, dafs es keine *Nitroverbindungen* in der gewöhnlichen Bedeutung dieses Wortes sind.
d. R.

Reagentien :	Verhalten :
Neutrale Bleisalze . . .	Keine Veränderung.
Basische Bleisalze . . .	Weifser Niederschlag, in concentrirter Lösung.
Quecksilberoxydsalze . .	Keine Veränderung.
Zinnoxyd- und oxydulsalze	Keine Veränderung.
Zinksalze	Hell lachsfarbiger Niederschlag.
Kupfersalze	Hellgrüner Niederschlag.
Nickelsalze	Schmutzigweifser Niederschlag.
Kobaltsalze	Fleischfarbiger Niederschlag.
Eisenoxydulsalze . . .	Lachsfarbiger Niederschlag.
Eisenoxydsalze	Keine Veränderung.
Kaustische Alkalien . .	Färben die rothe Lösung gelbroth.

Die prächtige Purpurfarbe, welche auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalls eintritt, ist eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft dieser Salze. Die Färbung ist so intensiv, dafs sie zur Entdeckung der geringsten Mengen irgend einer der beiden Substanzen geëignet ist. Als Mittel zu Entdeckung der Gegenwart von Schwefelmetallen übertrifft dasselbe jedes andere. Die Purpurfarbe verschwindet indessen mit der Zeit in Folge einer eintretenden Zersetzung, in welcher Blausäure, Ammoniak, Stickstoff, Eisenoxyd, ein Ferrocyan- und Schwefelcyanmetall, sowie ein salpetrigsaures Salz entsteht.

Die löslichen Salze werden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört und dabei Eisenoxyd (?), Berlinerblau, Schwefel, ein Ferrocyanmetall und eine eigenthümliche Schwefelverbindung unter anderen Producten gebildet.

Durch Alkalien werden die löslichen Salze beim Kochen zersetzt. In diesem Fall sind die Producte : Eisenoxyd, Stickstoff, ein Ferrocyanmetall und ein salpetrigsaures Salz.

Ueberschüssiges Ammoniak bewirkt auch in der Kälte eine allmälige Zersetzung, in welcher Stickstoff entwickelt wird und eine eigenthümliche, unlösliche schwarze Verbindung entsteht.

Schweflige Säure, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze äufsern keine bemerkliche Einwirkung auf die Nitroprussidverbindungen. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure werden sie vollständig zerstört; während der Einwirkung beobachtet man die eigenthümliche purpurne Färbung der Schwefelmetalle. Ein Strom von Chlorgas bewirkt keine Veränderung in der Lösung der Salze. Berlinerblau löst sich in manchen Nitroprussidsalzen zu einer schön blau gefärbten Flüssigkeit auf; ist das Berlinerblau im Ueberschufs, so entzieht es der Lösung eine gewisse Menge des Nitroprussidsalzes, welches indessen durch Kochen wieder aus dem Niederschlag ausgezogen wird.

Einige dieser Salze sind sehr beständig und erleiden in Lösung weder durch die Luft, noch die Einwirkung der Wärme eine Veränderung. Andere dagegen und insbesondere die Nitroprussidwasserstoffsäure, die Barium-, Calcium- und Ammoniumverbindung zersetzen sich in der Kälte nach längerer Zeit, in der Wärme schnell. Einige der Zersetzungsproducte werden von dem nicht zersetzten Antheil in Lösung erhalten und lassen sich durch Krystallisation nicht davon trennen.

Nitroprussidwasserstoffsäure. In Lösung läfst sich diese Säure durch Zersetzung des Silbersalzes mit einer äquivalenten Menge von Salzsäure, oder durch Fällen des Barytsalzes mit einer passenden Menge von Schwefelsäure erhalten. Man bekommt hierdurch eine dunkelrothe, stark saure Flüssigkeit. Aether fällt diese Säure nicht, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure. Bald fängt die Lösung an Blausäure zu entwickeln und sie hält hierauf entweder Eisenoxyd in Lösung, welches sich durch Blutlaugensalz nachweisen läfst, oder es schlägt sich Eisenoxyd nieder. Hat diese Zersetzung stattgefunden, so erhält man durch Abdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure Krystalle der Säure, welche indessen durch einen fremden Körper, vermuthlich Cyaneisen, verunreinigt sind, und diese Beimengung liefs sich trotz mehrfacher Versuche nicht entfernen. Die Menge

des fremden Körpers beträgt etwa 2—3 pC. Die Krystalle der Säure sind dunkelroth gefärbt, leicht zerfliefslich, von saurer Reaction. Sie lösen sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol oder Aether. Sie lassen sich im Wasserbad ohne Zersetzung trocknen, aber in Lösung wird die Säure bei der Siedehitze des Wassers zerstört. Die folgenden Analysen sind mit einer aus dem Silbersalz, durch Zersetzung mit Salzsäure, dargestellten und aus der gekochten Lösung krystallisirten Säure nach dem Trocknen bei 100° angestellt. Drei verschiedene Bereitungen ergaben in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
Eisen	5	140	24,26	23,88	23,69	23,85
Kohlenstoff	24	144	24,95	24,74	24,92	24,75
Wasserstoff	11	11	1,90	1,69	1,71	1,77
Stickstoff	15	210	36,39	36,73 *)	„	„
Sauerstoff	9	72	12,50	„	„	„
		577	100,00.			

Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt nicht nahe genug mit dem berechneten überein, was von einer Unreinheit der Substanz herrühren mag; vielleicht enthält auch die bei 100° getrocknete Substanz nur 8 Aeq. Wasser.

Die Säure ist so äufserst zerfliefslich, dafs der Wasserverlust bei 100° nur schwierig zu bestimmen ist. Die folgenden Analysen der über Schwefelsäure im leeren Raum getrockneten Säure zeigen einen gröfseren Gehalt an Wasser. Die analysirte Probe war auch in der Lösung nicht erhitzt worden, so dafs beim Verdunsten sich kein Eisenoxyd abgeschieden hatte. In der Mutterlauge liefs sich indessen durch Blutlaugensalz Eisenoxyd nachweisen.

---

*) Die Stickstoffbestimmung, nach Bunsens Methode ausgeführt, gab auf 1 Vol. Stickstoff 1,576 Vol. Kohlensäure.

In 100 Theilen gab die Analyse :

Eisen	21,92	22,07
Kohlenstoff	23,48	23,32
Wasserstoff	2,07	2,03.

Nitroprussidkalium. Dieses Salz kann man entweder auf die früher beschriebene Weise oder auch durch Zersetzung des Nitroprussidkupfers mit kaustischem Kali darstellen. In letzterem Falle mufs man vorsichtig seyn, so dafs stets überschüssiges Kupfersalz vorhanden ist.

Das Salz krystallisirt wegen grofser Löslichkeit schwierig und scheidet sich leicht in amorpher Form aus. Nach Bestimmungen des Prof. Miller gehören die dunkelroth gefärbten Krystalle dem monoklinometrischen System an, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . -P . -P\infty . (\frac{1}{2} P \infty)$; $\infty P : (\infty P \infty) = 130^\circ 14'$; $-P : (\infty P \infty) = 125^\circ 55'$ — $P\infty$ zur Hauptachse $= 57^\circ 56'$. Es löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser von 16° und wird durch Alkohol nicht aus der Lösung gefällt. Es ist in geringem Grad zerfliefslich und wird am Licht grünlich; die Lösungen werden beim längeren Aufbewahren zersetzt und scheiden Berlinerblau ab. Wasserstoff, Chlor und schweflige Säure lassen sich durch die warme oder kalte Lösung ohne Zersetzung leiten.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden				
Fe_5	18,92	18,97	19,20	19,09	19,12	18,90
K_5	26,35	25,95	26,93	26,38	26,39	„
C_{24}	19,46	19,71	19,55	„	„	„
H_3	0,40	0,66	0,66	„	„	„
N_{15}	28,38	„	„	„	„	„
O_6	6,49	„	„	„	„	„
	100,00.					

Hiernach ist die Formel des getrockneten Salzes: $Fe_5\ Cy_{12}$, 3 NO, K_3 + 3 HO. Das krystallisirte Salz verlor im Wasserbad nach dem Mittel von 4 Bestimmungen 11,73 pC. Wasser, was nahezu 12 Aeq. Krystallwasser entspricht (berechnet 12,7 pC.).

Nitroprussidnatrium. Diese von allen Nitroprussidsalzen am leichtesten krystallisirende Verbindung, läfst sich entweder auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise, oder durch Zersetzung des Nitroprussidkupfers oder Eisens mit kohlensaurem Natron darstellen.

Die dunkelrothe Lösung des Salzes, welche man nach der ersten Methode erhält, wird auf dem Sandbad eingeengt; während des Verdampfens scheiden sich prismatische Krystalle des Salzes ab, welche man aus der heifsen Lösung nimmt, in Wasser löst und wieder durch Abkühlen der Lösung krystallisirt erhält. Das Nitroprussidnatrium wird hierdurch leicht frei von salpetersauren Salzen erhalten. Es krystallisirt in rubinrothen Prismen des monoklinometrischen Systems, mit den vorherrschenden Flächen : $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$. Die Neigung von $\infty P : \infty P = 105^\circ\ 17'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 136^\circ\ 32'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 124^\circ\ 52'$.

Es gleicht im Aussehen sehr dem aus alkalischer Lösung krystallisirten Ferridcyankalium.

Nitroprussidnatrium ist durchaus nicht zerfliefslich, es braucht $2\frac{1}{2}$ Thle. Wasser von 16° zur Lösung. In kochendem Wasser ist es weit löslicher, scheint aber bei einer dazwischen liegenden Temperatur eine geringere Löslichkeit zu besitzen, da es leicht krystallisirt, wenn man es in warmer Lösung auf dem Sandbad erhält, während es beim Abkühlen nicht so leicht gewonnen wird. Durch überschüssiges Alkali wird es zersetzt, und mit alkalischen Schwefelmetallen giebt es die bereits angeführte Farbenreaction. Es verändert sich bei 100° nicht und verliert hierbei kein Wasser.

Die Zusammensetzung des Nitroprussidnatriums ist :

		gefunden								
	berechnet	aus dem Eisensalz		aus Kupfersalz		aus Ferrocyankalium				
Fe_5	19,33	19,58	19,91	19,39	19,28	19,52	19,32	19,56	19,69	19,59
Na_5	16,02	16,11	15,72	15,16	15,79	16,35	—	15,88	15,90	15,76
C_{24}	19,89	20,39	20,07	19,90	20,44	19,96	19,53	19,94	20,00	20,06
N_{15}	29,00	—	—	27,78*)	—	28,79*)	—	—	—	—
H_{10}	1,38	1,57	1,58	1,44	1,62	1,34	1,34	1,37	1,52	1,33
O_{13}	14,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,00.									

Es ist klar, dafs wenn die Analysen erlaubten, 25 Aeq. Kohlenstoff statt 24 Aeq. anzunehmen, eine weit einfachere Formel aufgestellt werden könnte. Das Verhältnifs von Eisen zu Kohlenstoff ist im Mittel 19,54 : 20,03, während das Verhältnifs von 5 Aeq. Eisen zu 25 Aeq. Kohlenstoff 19,54 : 20,93 verlangen würde. Durch alle Salze hindurch fehlt indessen diese geringe Menge von Kohlenstoff, welche das einfache Verhältnifs 1 : 5 erfordert, so dafs wir genöthigt sind, das complicirtere 5 : 24 zu nehmen.

Nitroprussidbarium. Dieses Salz erhält man durch Zerlegung des Nitroprussidkupfers mit kaustischem Baryt, wobei ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden ist. Die filtrirte dunkelroth gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten unter der Luftpumpe dunkelrothe, quadratische Krystalle (P . 0 P . ∞ P ∞; Neigung von P : P in den Endkanten = 120° 30′; P : 0 P = 135° 25′). Zuweilen wird das Salz auch in platten Prismen erhalten, welche ohne Zweifel einen anderen Wassergehalt besitzen.

Das Nitroprussidbarium ist in Wasser leicht löslich, aber nicht zerfliefslich. Beim Kochen seiner Lösung scheidet sich ein eisenoxydähnlicher Niederschlag aus, welcher auch Baryt enthält.

---

*) Nach Dumas' Methode bestimmt.

Nach dieser theilweisen Zersetzung erhält man aus der Lösung, wenn man sie zur Krystallisation abdampft, ein Salz in derselben Form, aber verunreinigt durch einen nicht zu entfernenden Stoff. Das krystallisirte Salz verlor im Wasserbad 15,23 und 14,92 pC. Wasser.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
Fe_5	140	14,05	14,07	14,13
Ba_5	343	34,43	34,45	34,79
C_{24}	144	14,45	14,90	15,08
H_{15}	15	1,50	1,57	1,25
N_{15}	210	21,12	—	—
O_{18}	144	14,45	—	—
	996	100,00.		

In diesen Analysen wurde ein höherer Kohlenstoffgehalt gefunden, als der berechneten Formel entspricht, diefs ist übrigens bei den mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführten Verbrennungen gewöhnlich der Fall. Wenn wir übrigens der vollständigen Abwesenheit einer jeden Verunreinigung, die, wie erwähnt, den aus kochender Lösung erhaltenen Krystallen leicht anhängt, sicher seyn könnten, so ist es klar, dafs die Zusammensetzung dieses Salzes sich weit näher der folgenden Formel anschliefst:

	berechnet		Versuchsmittel
Fe_2	56	14,03	14,10
Ba_2	137	34,33	34,62
C_{10}	60	15,03	14,99
H_6	6	1,50	1,41
N_6	84	21,08	—
O_7	56	14,03	—
	399	100,00.	

Nach der ersten Formel würde das krystallisirte Salz 20 Aeq. Wasser, nach der zweiten 8 Aeq. im Wasserbad verlieren.

Nitroprussidsilber erhält man auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu irgend einem löslichen Nitroprussidmetall. Die Farbe des Salzes wechselt je nach der Bereitungsweise desselben von blafs fleischfarben bis schwach röthlichgelb. Getrocknet ist es fleischfarben. Es ist in Wasser, Alkohol und Salpetersäure unlöslich. Salzsäure zersetzt es unter Bildung von Chlorsilber und Nitroprussidwasserstoffsäure. Durch kaustische Alkalien wird es wie die übrigen Nitroprussidmetalle zersetzt; Ammoniak löst Nitroprussidsilber auf, scheidet aber bald weifse Krystalle ab, welche leicht durch Eisenoxyd verunreinigt werden; diese weifsen, glänzenden Krystalle bestehen aus einer Verbindung des Salzes mit Ammoniak, welche durch Wasser schnell so zersetzt werden, dafs Ammoniak in Lösung übergeht und Nitroprussidsilber zurückbleibt. Beim Kochen von Nitroprussidsilber mit Ammoniak findet eine vollständige Zersetzung statt. Die Analyse des Salzes verschiedener Bereitung ergab die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden *)			
		I.	II.	III.	IV.
Fe_5	13,01	13,01	12,93	13,08	13,11
Ag_5	50,18	50,55	50,00	49,92	50,04
C_{24}	13,38	13,21	13,51	13,18	13,26
H_2	0,19	0,33	0,31	0,25	0,14
N_{15}	19,52	19,30	19,02	19,51	—
O_5	3,72	—	—	—	—
	100,00.				

Durch Erhitzen des Salzes in einer Röhre, worin ein Chlorcalciumrohr befestigt war, wurde 1,58 und 1,62 pC. Wasser erhalten. Das bei 100° getrocknete Salz enthält daher noch 1½ pC. Wasser, das in höherer Temperatur weggeht, so dafs

*) Die Stickstoffbestimmung I. wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt; II. nach der sogenannt qualitativen von Liebig; III. nach der Methode von Bunsen.

wasserfreies Salz hinterbleibt. Die Formel des Silbersalzes ist hiernach : Fe_5 Cy_{12}, 3 NO, Ag_5 + 2 HO.

Nitroprussidkupfer. Dieses Salz wird auf Zusatz einer Kupferoxydlösung zu einem löslichen Nitroprussidmetall als blafs grüner Niederschlag erhalten, der in feuchtem Zustand am Licht schiefergrau wird. Da er in kaltem Wasser unlöslich und in heifsem Wasser kaum löslich ist, so kann er vollständig ausgewaschen werden. In Alkohol ist er ganz unlöslich; kaustische Alkalien zersetzen das Kupfersalz; es entsteht zuerst braunes, basisches Nitroprussidmetall, hierauf Kupferoxyd und ein lösliches Nitroprussidmetall. Das bei etwa 38° getrocknete Salz verlor bei 100° noch 9,92 und 11,42 pC. Wasser. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes wurde gefunden:

	berechnet		gefunden *)			
			I.	II.	III.	IV.
Fe_5	140	20,43	20,51	20,40	—	—
Cu_5	158	23,06	22,71	22,88	—	—
C_{24}	144	21,02	21,35	21,25	21,22	21,18
H_1	1	0,14	0,31	0,31	0,37	0,31
N_{15}	210	30,65	29,86	31,12	30,98	—
O_4	32	4,70	—	—	—	—
	685	100,00.				

Die Formel des Kupfersalzes ist hiernach : $Fe_5 Cy_{12}$, 3 NO, Cu_5 + HO.

Nitroprussideisen. Dieses Salz wird durch Fällen eines löslichen Nitroprussidmetalls mit schwefelsaurem Eisenoxydul als lachsfarbiger Niederschlag erhalten. In verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag nicht sogleich, obwohl er nahezu, aber nicht ganz, unlöslich in Wasser ist; in Wasser, welches mit Salpetersäure angesäuert ist, löst er sich leichter. Gegen

*) Die Stickstoffbestimmungen wurden ausgeführt : I. nach Dumas, II. nach Bunsen, III. nach Liebig.

Alkalien verhält er sich wie das Kupfersalz. Das bei 32° getrocknete Salz verlor bei 100° 20,40, 21,30 und 20,26 pC. Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden		
Fe_{10}	280	38,35	38,41	38,24	37,92
C_{24}	144	19,72	19,85	19,90	20,14
N_{15}	210	28,76	29,28*)	—	—
H_8	8	1,09	1,10	1,22	1,21
O_{11}	88	12,08	—	—	—
	730	100,00.			

Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist hiernach: $Fe_5\ Cy_{12}$, 3 NO, Fe_5 + 8 HO.

Nitroprussidzink wird durch Fällung eines löslichen Nitroprussidmetalls durch ein lösliches Zinksalz als lachsfarbiger Niederschlag erhalten. Bei langsamer Bildung, z. B. wenn Salzsäure und Zink auf Nitroprussidnatrium einwirken, besitzt es eine tief orangengelbe Farbe. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, etwas mehr in warmem. Es gleicht in seinem Verhalten gegen Reagentien genau dem Eisensalz. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden
Fe_5	140	20,11	20,07
Zn_5	160	22,98	22,26
C_{24}	144	20,69	20,53
H_2	2	0,28	0,39
N_{15}	210	35,94	»
O_5	40		
	696.		

Diese Analyse führt daher zu der Formel: $Fe_5\ Cy_{12}$, 3 NO, Zn_5 + 2 HO

*) Stickstoffgehalt nach Dumas' Methode bestimmt.

Einige Nitroprussidverbindungen, besonders die Säure, das Ammonium-, Barium- und Calciumsalz scheiden beim Kochen oder längeren Stehen ihrer Lösungen entweder Berlinerblau oder Eisenoxyd ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdampfen Krystalle von derselben Form und den nämlichen Eigenschaften wie das ursprüngliche Salz. Die Analyse zeigt übrigens eine stattgefundene Veränderung an, indem das Verhältnifs des Eisens zu dem basischen Metall jetzt etwas gröfser ist, als 1 : 1 Aeq.; ebenso zeigt sich ein Unterschied im Kohlenstoffgehalt. Obwohl deutlich erkennbar ist dieser Unterschied doch nicht beträchtlich genug, um eine andere Formel für diese Salze zuzulassen; er wird vielmehr verursacht durch die Beimengung einer Verunreinigung, entweder von $Fe\ Cy_2$, oder vielleicht $Fe\ Cy + H\ Cy$, welche sich weder durch Krystallisation, noch durch andere Reinigungsmittel entfernen liefs. Die Menge des fremden Stoffs ist sehr unbedeutend und beträgt, wenn man den Analysen nach schliefsen darf, auf 7 Aeq. Nitroprussidmetall etwa 2 $(Fe\ Cy_2)$. Einige der Nitroprussidmetalle, wie Nitroprussidammonium und Calcium; wurden noch nicht von Beimengung frei erhalten.

Nitroprussidammonium. Setzt man Ammoniak zu überschüssigem Nitroprussideisen, so wird dieses unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt, wobei gleichzeitig Stickstoff entwickelt wird. Durch Verdunsten der rothen Lösung im leeren Raum wird ein schwierig krystallisirbares Salz erhalten, welches im Wasserbad sich leicht zersetzt und bläut, selbst wenn es im leeren Raum getrocknet ist. Dieses Salz ist wahrscheinlich das wahre Nitroprussidammonium, doch wurde es für die Analyse nicht rein genug erhalten. Beim Erhitzen der Lösung dieses Salzes scheidet sich Berlinerblau ab und die filtrirte Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen in gelinder Wärme in schönen, grofsen rothen Krystallen, welche so intensiv gefärbt sind, dafs sie fast schwarz erscheinen. Sie gehören ihrer Form nach in's

rhombische Krystallsystem ($\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . 0 P$; die Neigung von $\infty P : \infty P = 91^\circ\ 56'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 69^\circ\ 54'$). Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und selbst etwas zerfliefslich. Beim Trocknen im Wasserbad verlor es zwischen 15,09 und 16,94 pC. Wasser. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ist :

	berechnet	gefunden		
Fe_5	23,36	22,18	21,99	—
C_{24}	23,00	22,90	22,42	22,75
H_{22}	3,51	3,28	3,20	3,09
N_{20}	44,72	46,89	45,08	—
O_5	6,41	—	—	—
	100,00.			

Der Ammoniumgehalt wurde aus dem Platindoppelsalz zu 13,87 pC. gefunden.

Nitroprussidcalcium erhält man durch Zersetzung von überschüssigem Eisen- oder Kupfersalz mit Kalkmilch. Die rothe Lösung scheidet, selbst beim Verdunsten in gelinder Wärme, Berlinerblau ab. Bei hinlänglicher Concentration liefert sie dunkelrothe, ziemlich stark glänzende Krystalle. Diese sind monoklinometrisch, $\infty P . \infty P \infty . 0 P$.; die Neigung von $\infty P \infty : 0 P = 82^\circ$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 140^\circ$ (annähernd). Spaltung sehr vollkommen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt genau das Verhalten der Nitroprussidverbindungen. Im Mittel zweier Versuche verlor das krystallisirte Salz 17,85 pC. Wasser bei 100°. Die Zusammensetzung des Salzes ist :

	berechnet	gefunden
Fe_5	21,11	21,09
Cu_5	15,08	14,14
C_{24}	21,71	21,47
H_5	0,75	1,09
N_{15}	31,70	„
O_8	9,65	„
	100,00.	

Wenn man annimmt, dafs dieses Salz eine Beimengung von Cyaneisen enthielt, wie der geringere Kalkgehalt anzudeuten scheint, so scheint die wahrscheinliche Formel des Kalksalzes : Fe_8 Cy_{12}, 3 NO, Ca_5 + 5 HO zu seyn.

Aehnliche Resultate ergab das Barium- und Natriumsalz, wenn durch Kochen der Lösung ein Theil desselben zersetzt worden war. Auch das aus diesen unreinen Salzen dargestellte Silbersalz zeigte einen höheren Eisen- und Kohlenstoffgehalt, während der Gehalt an Silber vermindert erschien.

Zersetzung der Nitroprussidmetalle durch kaustische Alkalien.

Löst man Nitroprussidkalium in Wasser auf und setzt das doppelte Volum Alkohol hinzu, so entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher mit Alkohol, obwohl nicht vollständig, ausgewaschen werden kann. Man prefst den Niederschlag zwischen Fliefspapier und trocknet ihn im leeren Raum über Schwefelsäure. Dieser Körper, welcher zufolge seiner Zusammensetzung als eine Verbindung von Kali mit Nitroprussidkalium angesehen werden kann, ist hellgelb gefärbt und von krystallinischem Aussehen. In Alkohol ist er nur wenig löslich, aber sehr leicht in Wasser, welches hierdurch eine stark alkalische Reaction annimmt. Die Lösung fällt Bleisalze hellgelb, Eisensalze gelblichbraun und Kupfersalze braun. Versetzt man die Lösung mit einer Säure, so wird das überschüssige Kali entfernt und das Nitroprussidkalium bleibt in Lösung. Beim Verdunsten im leeren Raum krystallisirt er nicht, sondern er zersetzt sich vielmehr unter Abscheidung von Eisenoxyd und unter Freiwerden eines Gases, welches die Schwefelsäure roth färbt. Beim Erhitzen des Salzes in einer Röhre entweicht Stickoxyd und Ammoniak und es bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher mit Wasser eine alkalische Lösung von Ferrocyankalium giebt. Kocht man die wässerige Lösung desselben, so findet eine vollständige Zersetzung statt, in welcher

Eisenoxyd, Ferrocyankalium, salpetrigsaures und Spuren von oxalsaurem Kali auftreten.

Es ist fast unmöglich, dieses Salz frei von einer Beimengung von Nitroprussidkalium zu erhalten. Ist Kali im Ueberschusse angewendet worden, so läfst sich dieser auch nur schwierig durch Auswaschen entfernen. Zwei verschiedene Bereitungen der Substanz ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
Fe_5	140	14,38	13,87	13,57
K_9	351	36,07	37,00	36,14
C_{24}	144	14,79	15,04	14,89
H_8	8	0,82	0,80	0,79
N_{15}	210	33,94	—	—
O_{15}	120			
	973	100,00.		

Die Formel : $Fe_5\ Cy_{12}$, 3 NO, K_5 + 4 KO + 8 HO unterscheidet sich von der des Nitroprussidkaliums nur durch einen Mehrgehalt von 4 Aeq. Kali. Es ist kaum zweifelhaft, dafs die von überschüssigem Nitroprussidkalium ganz freie Verbindung noch 1 Aeq. Kali mehr enthält.

Die bei dem Kochen der wässerigen Lösung dieser Verbindung stattfindende Zersetzung läfst sich durch die Gleichung: 2 ($Fe_5\ Cy_{12}$, 3 NO, K_5) + 9 KO = 4 ($Fe_2\ Cy_6\ K_4$) + 3 KO, NO_3 + $Fe_2\ O_3$ + 3 N darstellen. Der Versuch zeigte in der That, dafs fast sämmtlicher Kohlenstoff und $\frac{4}{5}$ des Eisengehalts in der Form von Ferrocyankalium wieder erhalten wird.

Einwirkung von alkalischen Schwefelmetallen auf die Nitroprussidverbindungen.

Es wurde erwähnt, dafs beim Vermischen der Lösungen alkalischer Schwefelmetalle und Nitroprussidverbindungen eine prächtige Purpurfarbe entsteht, welche indessen sehr unbeständig

ist. Die Verbindung, welche diese Färbung verursacht, läfst sich indessen in fester Form erhalten, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium mit ihrem 5- bis 6fachen Volum Alkohol versetzt, hierzu eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium fügt und die niederfallenden ölartigen Tropfen wiederholt mit Alkohol abwäscht. Diese werden so rasch wie möglich im leeren Raum getrocknet, wobei sie sich gewöhnlich in ein schmutzig grünes Pulver verwandeln, welches zum Theil schon Zersetzung erlitten hat, zuweilen aber auch ohne Veränderung als schön blaue Masse erhalten werden, die sich vollständig in Wasser unter purpurblauer Färbung auflöst. Im Wasserbade kann man diese Verbindung nicht trocknen, weil sie rasch zersetzt wird und sich grün färbt. Die im leeren Raum getrocknete Masse zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
Fe_5	17,36	16,84	—
Na_8	23,07	21,37	23,84
C_{24}	17,86	16,95	17,58
S_3	5,95	5,51	5,92
H_8	0,74	0,78	0,71
N_{15}	26,05	—	—
O_9	8,97	—	—
	100,00.		

Die in Wasser aufgelöste, purpurblau gefärbte Verbindung, giebt mit Eisenoxydulsalzen einen Niederschlag von derselben prächtigen Färbung, welcher beim Auswaschen sich zersetzt; mit Bleisalzen entsteht ein bräunlich-gelber, mit Kupferlösung ein brauner Niederschlag, welche beide schon umgeänderte Producte sind. Die purpurne Lösung nimmt bald eine rothe Farbe an, läfst hierauf einen braunen Niederschlag (Eisenoxyd und Schwefel) fallen und enthält nun Ferrocyannatrium, Schwefelcyannatrium und salpetrigsaures Natron; es wird gleichzeitig etwas Ammoniak, Blausäure und Stickstoff entwickelt. Beim Kochen

findet diese Zersetzung augenblicklich statt. Sie mag durch folgende Gleichung sich darstellen lassen, welche durch quantitative Bestimmung der einzelnen Producte controlirt wurde : 2 (Fe_5 C_{12}, 3 NO, Na_8 + S_3) + 2 HO = 7 (Na_2 Fe Cy_3) + (Na, Cy S_2) + (NaO, NO_3) + Fe_3 O_4 + S_4 + 2 H Cy + 2 N. Dafs man statt Fe_3 O_4 nur Fe_2 O_3 erhält, mag daher rühren, dafs noch Wasser zersetzt wird, dessen Wasserstoff sich mit Stickstoff zu Ammoniak vereinigt, während der Sauerstoff das Eisen höher oxydirt.

Die Constitution der blauen Verbindung läfst sich wahrscheinlich durch folgende Formel darstellen : Fe_5 Cy_{12}, 3 NO, 5 Na, + 3 NaS + 6 HO; sie stellt Nitroprussidnatrium dar, verbunden mit 3 Aeq. Schwefelnatrium.

Constitution der Nitroprussidmetalle.

Die vorhergehenden Analysen haben zu der sehr zusammengesetzten Formel : Fe_5 C_{24} N_{15} O_3 R_5 geführt, welche von vornherein sehr unwahrscheinlich erschien. Wären in der That statt 24 Aeq. Kohlenstoff 25 Aeq. gefunden worden, so würde man durch Theilung mit $\frac{5}{2}$ die Formel : Fe_2 C_{10} N_6 $O\frac{6}{5}$ R_2 erhalten, die sich in Fe_2 C_{10} N_6 O R_2 *) umwandeln liefse. Eine Vergleichung des in den verschiedenen Analysen gefundenen Verhältnisses des Eisens zum Kohlenstoff ergiebt im Mittel auf 28 Eisen 28,9 Kohlenstoff. Fe : 5 C verlangt das Verhältnifs 28 : 30 Kohlenstoff; dieser Unterschied ist zu bedeutend, als dafs er den Fehlern der Analyse zugeschrieben werden dürfte. 5 Fe : 24 C giebt das Verhältnifs 28 Eisen : 28,8 Kohlenstoff.

Diese Betrachtung nöthigte zur Annahme der complicirteren Formel. Die Stickstoffbestimmungen haben auf 24 Aeq. Kohlenstoff 15 Aeq. Stickstoff ergeben. Da 12 Aeq. Stickstoff in der Form von Cyan vorhanden sind, so bleiben 3 davon übrig,

---

*) Gerhardt zieht O_2 statt $O\frac{6}{5}$ vor. d. R.

welche, mit dem durch den Verlust gefundenen Sauerstoff verbunden, als 3 Aeq. N O angenommen wurden. Nimmt man an, dafs das Stickoxydul die Stelle von Cyan einnehmen und dieses vertreten könne, so würde man eine, der des Ferrocyans entsprechende, Formel erhalten; 5 Aeq. Ferrocyan = $Fe_5\ Cy_{15}$; 1 Nitroferrocyan = $Fe_5\ (Cy_{12},\ 3\ NO)$. In den Nitroprussidverbindungen kann man daher ein Ferrocyan annehmen, in welchem statt 3 Aeq. Cyan 3 Aeq. Stickoxydul eingetreten sind. Der Gehalt an basischem Metall ist indessen in diesen Verbindungen geringer als in den Ferrocyan- oder selbst den Ferridcyanverbindungen. Es ist nämlich :

$Fe_2\ Cy_6 + 4\ R$ Ferrocyansalze.

$Fe_2\ Cy_6 + 3\ R$ Ferridcyansalze.

$Fe_2\ Cy_6 + 2\ R$ unbekannt.

Die einfachere Formel der Nitroprussidverbindungen entspricht, wie man sieht, den letzteren Verbindungen: $Fe_2 \left\{ \begin{matrix} Cy_5 \\ NO \end{matrix} \right\} + 2\ R$. Diese einfachere Formel erscheint daher sehr wahrscheinlich und weitere Untersuchungen mögen wohl diese Verbindung frei von Beimengungen darzustellen lehren. Diefs ist bis jetzt nicht geschehen und den Analysen zufolge kann ich nur die Formel: $Fe_5\ Cy_{12},\ 3\ NO,\ + 5\ R$ aufstellen, obwohl ich nicht glaube, dafs sie den genauen Ausdruck der Zusammensetzung dieser Salze darstellt.

Notiz über die chemische Formel der Nitroprussidverbindungen;

von *John Kyd.*

Auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Professor Will habe ich einige Versuche mit den von Dr. Playfair

kürzlich beschriebenen Nitroprussidverbindungen angestellt, hauptsächlich in der Absicht, die einfache und elegante Formel derselben — welche Hr. Playfair zwar für wahrscheinlich hält, obwohl seine Versuche ihm nicht gestatten, dieselbe als Ausdruck der analytischen Resultate aufzustellen — einer Prüfung zu unterwerfen. Ich wählte hierzu das Natronsalz, welches am leichtesten krystallisirt. Das rohe, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron in Lösung erhaltene Nitroprussidnatrium wurde durch Versetzen mit schwefelsaurem Kupferoxyd als unlösliches Nitroprussidkupfer gefällt, dieses vollständig mit Wasser ausgewaschen und endlich vorsichtig mit kaustischem Natron zersetzt. Die hierdurch erhaltene Lösung von Nitroprussidnatrium wurde durch Filtration von dem abgeschiedenen Kupferoxyd getrennt und bei gelinder Wärme eingedampft, wobei grofse Krystalle erhalten wurden, welche ich der Analyse unterwarf.

Das Eisen und Natrium wurden nach der Zersetzung des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure in der Form von Eisenoxyd und schwefelsaurem Natron gewogen.

I. 0,531 Grm. gaben 0,1490 Grm. Eisenoxyd und 0,2505 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,471 Grm. gaben 0,1330 Grm. Eisenoxyd und 0,2223 Grm. schwefelsaures Natron.

Von den Verbrennungen wurde die erste mit chromsaurem Bleioxyd, die zweite mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt :

I. 0,5157 Grm. gaben 0,3937 Grm. Kohlensäure und 0,0610 Grm. Wasser.

II. 0,4394 Grm. gaben 0,3265 Grm. Kohlensäure und 0,0526 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas' Methode: 0,298 Grm. gaben 74 CC. feuchten Stickstoff bei 14° C. und 28″ Barometer.

Ich stelle diese Resultate mit der nach der einfacheren Formel Playfair's berechneten Zusammensetzung, und dem Mittel der Analysen des nach der nämlichen Methode dargestellten Natronsalzes desselben Chemikers zusammen :

			gefunden			Mittel v. Playfair's
	Aeq.	berechnet	I.	II.	Mittel	Analysen
Eisen	2	19,28	19,64	19,77	19,70	19,33
Natrium	2	15,98	15,41	15,42	15,42	15,48
Kohlenstoff	10	20,66	20,82	20,26	20,54	20,17
Wasserstoff	4	1,38	1,31	1,33	1,32	1,53
Stickstoff	6	28,93	29,35	—	29,35	27,78
Sauerstoff	5	13,77	—	—	13,66	—
		100,00			100,00.	

Die complicirtere Formel Playfair's : Fe_5 Cy_{12}, 3 NO, 5 Na + 10 HO verlangt in 100 Theilen : 19,33 Fe, 16,02 Na, 19,89 C, 1,38 H und 29,00 N. Die Analyse schliefst sich daher, wie man sieht, in Betreff des Natrium- und Kohlenstoffgehalts mehr an die einfachere Formel : Fe_2 Cy_5 NO, 2 Na + 4 HO an. Die übrigen Elemente, nämlich : Eisen, Wasserstoff und Stickstoff fallen, nach den beiden Formeln berechnet, so nahe zusammen, dafs die Analyse nicht im Stande ist, die Unterschiede mit Sicherheit zu ermitteln. Entscheidend scheint mir der Kohlenstoffgehalt zu seyn, welcher, nach den zwei Formeln berechnet, die gröfste Differenz zeigt und der gefundene Kohlenstoffgehalt spricht entschieden für die einfachere Formel.

Notiz über das Verhalten der Cuminsäure im thierischen Organismus;

von *A. W. Hofmann.*

Einige Bemerkungen von Schlofsberger *) über die physiologischen Wirkungen analog constituirter organischer Ma-

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 212.

terien erinnerten mich an verschiedene Versuche, die schon vor mehreren Jahren angestellt, aber durch andere Beschäftigungen unterbrochen wurden.

Gelegentlich einiger Untersuchungen über die Abkömmlinge der *Cuminsäure* (Cumol, Nitrocumol, Cumidin, Cumonitril etc.), in welchen sich der Parallelismus dieser Reihe mit den aus der Benzoësäure dargestellten Verbindungen nach allen Richtungen hin bethätigte, kam ich auf den Gedanken, das Verhalten dieser Säure im Thierorganismus zu studiren.

Kurz nachdem A. Ure die merkwürdige Beobachtung gemacht hatte, dafs die dem Organismus dargebotene Benzoësäure sich im Harn als Hippursäure wiederfindet, wurde das Verhalten der so analogen Zimmtsäure von Erdmann und Marchand *) in derselben Richtung untersucht. Diese Chemiker fanden, dafs die Zimmtsäure ebenfalls in Hippursäure übergeht, eine Beobachtung, die neuerdings von Wöhler und Frerichs **) bestätigt worden ist, welche fanden, dafs Perubalsam durch seinen Gehalt an Zimmtsäure die Bildung von Hippursäure veranlafst. Dieses Resultat konnte nicht befremden, wenn man bedenkt, wie leicht sich die Zimmtsäure unter dem Einflusse oxydirender Agentien in Benzoësäure verwandelt.

Der Uebergang der der Benzoësäure homologen Cuminsäure in Hippursäure war ungleich weniger wahrscheinlich. Die Cuminsäure ist bis jetzt nur auf sehr indirectem Wege — nämlich durch Oxydation ihres Kohlenwasserstoffs Cumol mittelst Salpetersäure [Abel ***)] — in Benzoësäure übergeführt worden. Es war viel eher anzunehmen, dafs sich in diesem Falle eine der Hippursäure homologe Glycocoll-Cuminsäure bilden werde,

*) Diese Annalen Bd. XLIV, S. 344.

**) Ebendaselbst Bd. LXV, S. 335.

***) Ebendas. Bd. LXIII, S. 308.

und es ist in der That die Hoffnung gewesen, eine solche Säure zu erhalten, welche mich zur Anstellung des Versuchs bestimmte.

Das Ergebnifs dieses Versuches hat weder der einen, noch der andern Erwartung entsprochen.

Nachdem ich an Kaninchen die völlige Unschädlichkeit der Cuminsäure erprobt hatte, nahm ich des Abends mehrere Gramme dieser Säure, ohne das mindeste Uebelbefinden zu verspüren. Indem sich verschiedene andere Personen an dem Versuche betheiligten, erhielt ich schnell die nöthige Menge Harn. Derselbe wurde auf dem Wasserbade verdampft, worauf sich bei starker Syrupconsistenz gelbliche Nadeln absetzten, die nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle sich als reine Cuminsäure erwiesen.

Um dieses Resultat durch Zahlen zu fixiren, wurde die gereinigte Säure verbrannt :

0,2472 Grm. Säure gaben 0,6586 Grm. Kohlensäure und 0,1640 Grm. Wasser.

			Theorie		Versuch
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	73,17	72,66
12	„	Wasserstoff	12	7,31	7,37
4	„	Sauerstoff	32	19,48	—
1	„	Cuminsäure	164	100,00.	

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dafs die Cuminsäure bei ihrem Durchgang durch den thierischen Organismus keine Veränderung erleidet. Der Versuch wurde mehrfach mit demselben Resultat wiederholt; auch die Menge der im Harn wiedergefundenen Säure entsprach ziemlich nahe der dem Organismus gebotenen Quantität, wobei natürlich der unter solchen Umständen unvermeidliche Verlust in Anschlag gebracht werden mufs. Es gelang mir nicht, neben der Cuminsäure noch eine andere von ihr abstammende Säure zu entdecken.

Der ungünstige Erfolg des Versuchs mit Cuminsäure veranlafste mich, eine andere Säure, welche der Benzoësäure noch näher steht, in demselben Sinne zu prüfen. Die Formel

der Cuminsäure unterscheidet sich von der der Benzoësäure durch 3 C_2 H_2, während die von Noad *) entdeckte Toluylsäure nur C_2 H_2 mehr enthält.

Cuminsäure	C_{20} H_{12} O_4
?	C_{18} H_{10} O_4
Toluylsäure	C_{16} H_8 O_4
Benzoësäure	C_{14} H_6 O_4.

Die Toluylsäure ist gleichfalls vollkommen unschädlich; sie wurde, wie die Cuminsäure, in Quantitäten von mehreren Grammen genommen. Im Harn konnte keine Toluylsäure nachgewiesen werden; statt ihrer löste sich beim Behandeln mit Aether eine kleine Menge eines indifferenten Körpers auf, welcher beim langsamen Verdampfen des Aethers in kleinen, demantglänzenden, vollkommen regelmäfsigen Krystallen anschofs. Die geringe Menge, in welcher sich diese Materie bildet, und die aufserordentlichen Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung gröfserer Mengen von reiner Toluylsäure (frei von Nitrotoluylsäure) entgegenstellen, haben mich bis jetzt verhindert, diese Versuche zu vollenden.

Die fabrikmäfsige Darstellung der Essigsäure; briefliche Mittheilung von *A. Beringer*.

Herr Schnedermann hat in Ihrem Handwörterbuch der Chemie des Verlustes gedacht, der bei der Zerlegung des holzsauren Kalkes durch Glaubersalz entsteht. Es wäre interessant zu wissen, wie weit diese unvollständige Zerlegung des essig-

*) Diese Annalen Bd. LXIII, S. 281.

sauren Salzes einerseits und andererseits die Ausscheidung von schwefelsaurem Natron in Verbindung mit schwefelsaurem Kalk geht, um so mehr, da der Fall auch bei Zerlegung des Kupfervitriols mit essigsaurem Kalk eintritt. In der Praxis kann diesem doppelten Verluste leicht durch directe Sättigung des Holzessigs mit Schwefelnatrium vorgebeugt werden, und in der That haben die Herren Heyl und Wöllner in Berlin seit geraumer Zeit eine Holzessigfabrik im Gange, in der die Essigsäure mit Hülfe von Schwefelnatrium zu der vollendetsten Reinheit gebracht wird. Es liegt in den klimatischen Verhältnissen des Nordens, dafs die Entbindung so grofser Quantitäten von Schwefelwasserstoffgas durchaus nichts Lästiges für die Fabrik selbst hat.

Die aus dem gereinigten essigsauren Natron abgeschiedene Säure ist sogar reiner als die Essigsäure des Handels, die jetzt meist durch Sättigung von sogenanntem Essigsprit (9procentigem Schnellessig) mit Kalk und Zerlegen des Kalksalzes durch Schwefelsäure gewonnen wird. Eine solche Säure kann defshalb nicht frei von schwefliger Säure seyn, weil die Fabrikanten den essigsauren Kalk blofs zur Trockne abdampfen und somit die in den Essigbildern aus den Spähnen aufgenommene organische Materie bei der Destillation zersetzend auf die Schwefelsäure wirkt.

Merkwürdig ist noch, dafs die verschiedenen Hölzer nicht allein, wie Stoltze gezeigt, ungleiche Mengen von Säure geben, sondern auch, dafs die Natur der Brandöle so sehr wechselt, je nachdem z. B. Buchen- oder Erlenholz genommen wird, was vermuthlich von den im Holz enthaltenen Harzen und dergleichen herrührt.

Ueber einige Verbindungen des Mannits;

von Dr. *W. Knop.*

Der Verfasser versuchte, in der Absicht das Aequivalent des Mannits festzustellen, die Darstellung verschiedener Verbindungen dieses Stoffes. Die von Favre *) beschriebenen Verbindungen des Mannits, welche den Angaben dieses Chemikers zufolge die Formeln : 2 PbO, $C_6 H_6 O_6$; 3 PbO, $C_6 H_5 O_4$ und 4 PbO, 2 SO_3, $C_6 H_6 O_4$ besitzen, hält Knop für Gemenge verschiedener Substanzen. Die Bleiverbindungen des Mannits, welche Favre durch Zusammenbringen heifser ammoniakalischer Bleizuckerlösung mit concentrirter Mannitlösung durch Abkühlen oder durch Fällen mit Weingeist darstellte, konnte Knop bei wiederholten Versuchen niemals in Krystallen gewinnen, und er hält es für sehr wahrscheinlich, dafs man auf die angegebene Weise nur Gemenge basischer Bleisalze mit freiem Mannit erhalte **). Die Mannitschwefelsäure zersetzt sich nach neueren Versuchen von Knop allmälig, wenn sie längere Zeit in Lösung bleibt; wird sie mit Baryt gesättigt und die Auflösung zum Theil verdunstet, oder theilweise durch Alkohol gefällt, so erhält man Substanzen von wechselnder Zusammensetzung. Da Favre bei der Darstellung der Mannitschwefelsäure diese Säure längere Zeit in Lösung hielt, so läfst sich annehmen, dafs die von ihm analysirten Salze eine theilweise Zersetzung erlitten hatten.

Auf folgende Weise gelang es Knop, eine Verbindung des Mannits mit Ameisensäure darzustellen :

---

*) Diese Annalen Bd. LII, S. 310.

**) Die meisten basisch essigsauren Bleioxydsalze, sowie der freie Mannit, krystallisiren; es ist hiernach wahrscheinlich, dafs die nach Favre's Methode erhaltenen unkrystallinischen Niederschläge doch wirkliche Mannitverbindungen enthalten. d. R.

Ameisensaurer Mannit. Man schmilzt krystallisirte Oxalsäure und Mannit im Luftbad bei 110° zusammen, läfst die Temperatur allmählig auf 95° sinken und erhält diese mehrere Stunden lang. Es entwickelt sich hierbei fortwährend Ameisensäure und Kohlensäure und es bleibt ein in der Wärme flüssiger, vollkommen klarer und fast ganz farbloser Syrup, welcher nach dem Erkalten ziemlich fest wird und klar bleibt. Diese Masse ist in 90procentigem Alkohol ziemlich leicht löslich und zerfällt in der Lösung allmählig in Ameisensäure und Mannit. Auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure verliert sie ihre Durchsichtigkeit und erhält einen deutlichen Geruch nach Ameisensäure. Bringt man sie mit Basen zusammen, so zerfällt sie schneller in Mannit und ein ameisensaures Salz.

Knop ermittelte das Verhältnifs, in welchem Ameisensäure und Mannit sich verbunden hatten, indem er die Verbindung mit Basen neutralisirte, die Lösung abdampfte und das zurückbleibende Gemenge von Mannit und ameisensaurem Salz der Analyse unterwarf. Um der Abwesenheit von unverbundenem Mannit in der geschmolzenen Masse versichert zu seyn, nahm er im Verhältnifs zu der Menge des Mannits einen bedeutenden Ueberschufs von Oxalsäure, erhitzte das Gemenge während 5 Stunden auf 110° und hierauf 4 Stunden lang auf 95°, breitete die geschmolzene, noch freie Oxalsäure enthaltende Masse in einer flachen Schale aus und spülte sie wiederholt, zur Entfernung noch etwa vorhandener Ameisensäure, mit Aether ab, löste sie endlich in Wasser auf und sättigte genau mit Kalk. Nach einiger Zeit reagirte die Lösung wieder schwach sauer, so dafs ein Theil der Ameisensäure erst allmählig aus der Verbindung frei zu werden scheint. Es wurde daher überschüssiges Kalkwasser zugesetzt und durch Einleiten von Kohlensäure der freie Kalk gefällt, die Flüssigkeit erwärmt, abfiltrirt und zur Trockne eingedampft. Der bei 110° getrocknete Rückstand gab bei der Analyse :

	berechnet		gefunden
C_8	48	30,8	31,94
H_8	8	5,1	5,12
O_9	72	46,2	45,74
CaO	28	17,9	17,20
	156	100,0	100,00.

Diese Zusammensetzung zeigt, dafs Mannit und ameisensaurer Kalk zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind: $C_6 H_7 O_6 + C_2 HO_3$, CaO.

Die durch Zusammenschmelzen von Mannit mit überschüssiger Oxalsäure erhaltene Verbindung von Ameisensäure und Mannit wurde in ähnlicher Weise wie vorher behandelt und mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt. Die eingetrocknete Lösung gab nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure bei der Analyse :

	berechnet		gefunden
C_8	48	27,22	28,58
H_9	9	5,08	5,12
O_{10}	80	45,10	"
ZnO	40	22,60	22,32
		100,00.	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6 H_7 O_6 + C_2 HO_3$, ZnO + HO.

Ein in ähnlicher Weise erhaltenes Gemenge von ameisensaurem Baryt und Mannit gab bei der Analyse nach dem Trocknen über Schwefelsäure 36,81 pC. Baryt, entsprechend der Zusammensetzung : $C_6 H_7 O_6 + C_2 HO_3$, BaO (ber. 37,0 pC. Baryt).

Aus den vorstehenden Versuchen läfst sich schliefsen, dafs die durch Zusammenschmelzen von Oxalsäure mit Mannit erhaltene Verbindung, in Berührung mit Basen in gleiche Aequivalente Mannit ($C_6 H_7 O_6$) und Ameisensäure ($C_2 H_2 O_4$) zerfällt. Die Oxalsäure spaltet sich, wie es scheint, bei Gegenwart von Mannit leichter in Kohlensäure und Ameisensäure, welche letztere mit Mannit verbunden bleibt :

$$\underbrace{C_4\ H_2\ O_8}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{C_2\ H_2\ O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{C_2\ O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Die Zusammensetzung des ameisensauren Mannits ist hinsichtlich des Gehalts an Wasser unbekannt; seine Formel läfst sich durch : $C_6\ H_7\ O_6 + C_2\ HO_3 + x$ aq. darstellen.

Ueber den *Nitromannit* hat Knop einige Beobachtungen mitgetheilt. Eine Unze Nitromannit wurde in 8—10 Unzen Weingeist gelöst und in einem Kolben, der locker mit feinen Eisenbohrspähnen angefüllt war, während 8 Tagen digerirt und oft bis zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war der Nitromannit vollkommen zersetzt und der Boden des Gefäfses mit einer dicken Schicht von Eisenoxyd bedeckt. Die fast vollkommen farblose, etwas gelbliche Flüssigkeit, die während der Behandlung stets erneuert war, liefs abfiltrirt und eingedampft einen halben Gramm eines Ammoniaksalzes zurück. Die Hälfte der grofsen Menge Eisenoxyd lieferte beim Auskochen mit Schwefelammonium einen Gramm eines krystallisirten Gemisches von Ammoniaksalzen und, wie es schien, etwas Nitromannit. Mit dem Ammoniak schien eine flüchtige organische Säure verbunden zu seyn. Beim Erhitzen der Alkohollösung sieht man deutlich Gasblasen vom Eisen aufsteigen und bemerkt zu Anfang den Geruch nach dem Aether einer flüchtigen Säure. Die Hauptmasse des Nitromannits mufs sich daher bei dieser Zersetzung in Gasform entwickeln *).

Sehr schnell wird der Nitromannit zersetzt, wenn man seine ätherische Lösung mit Eisendrehspähnen anfüllt und hierzu mit Salzsäure gesättigten absoluten Alkohol setzt. Die Flüssigkeit erhitzt sich, wird grün und grünschwarz (NO_2 und Fe Cl) und

*) Diese merkwürdige Zersetzung des Nitromannits verdient eine nähere Untersuchung. d. R.

kommt zu einer stürmischen Gasentwickelung. Das entweichende Gas enthält Kohlensäure und viel Stickoxydgas.

Bei der Behandlung des Nitromannits mit Schwefelammonium tritt eine lebhafte Reaction ein; der Schwefelwasserstoff schien reducirend zu wirken, doch konnte kein bestimmt characterisirtes Product hierbei erhalten werden.

Knop ist der Ansicht, dafs nach den jetzt vorliegenden Versuchen die Formel des Mannits unzweifelhaft : $C_6 H_7 O_6$, oder vielmehr die doppelte : $C_{12} H_{14} O_{12}$ sey. Er giebt folgende Tabelle der mit Bestimmtheit erwiesenen Mannitverbindungen :

Nitromannit	$C_{12} H_8 O_6$, 6 (NO_5)
Mannitschwefelsäure . .	$C_{12} H_8 O_6$, 6 (SO_3) + 3 HO + 3 HO
Mannitschwefelsaure Salze	$C_{12} H_8 O_6$, 6 (SO_3) + 3 HO + 3 MO
Ameisensaurer Mannit .	$C_{12} H_8 O_6$, (2 C_2 HO_3 + 4 HO)
Mannit	$C_{12} H_8 O_6$, 6 (HO).

(Pharm. Centralblatt 1849, S. 801 und 1850, S. 49.)

Ueber das Githagin;

von *E. A. Scharling.*

(Aus : Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. No. 5—6, 1849, p. 96.)

Schon vor ungefähr 17 Jahren nahm ich eine Untersuchung der Samen der Kornrade, Agrostemma Githago, vor. Die Abhandlung darüber wurde aber weder damals, noch späterhin gedruckt, zunächst aus dem Grunde, weil es mir an hinreichendem Materiale fehlte, um Eigenschaften, Zusammensetzung, Verbindungen und Verwandlungen eines von mir gefundenen eigenthümlichen und Agrostemmin genannten Bestandtheils in

genügender Weise aufklären zu können. Auch würde ich jetzt noch nichts über die damals ausgeführte Untersuchung veröffentlichen, wenn nicht ein anderer Chemiker, Schulze, im Archiv der Pharmacie, LV und LVI, zwei Bereitungen eines Körpers in der Kürze mitgetheilt hätte, welchen er aus dem Samen der Kornrade ausgeschieden und ebenfalls Agrostemmin genannt hat. Da also auch die Aufmerksamkeit Anderer auf die Untersuchung der Bestandtheile dieser Samen gerichtet worden ist, so glaube ich, wenigstens einen Auszug aus meinen früheren Versuchen nicht länger mehr zurückhalten zu dürfen, zumal meine Resultate in mehreren Beziehungen von denen von Schulze abweichen.

Agrostemma Githago ist seit den ältesten Zeiten als eine schädliche Pflanze angesehen worden, und über die giftigen Wirkungen, welche der Same dieser Pflanze auf verschiedene Thiere ausübt, finden sich in verschiedenen botanischen Schriften viele Erfahrungen angeführt. Weniger bekannt ist es, dafs die zu Mehl gemahlenen und mit Wasser angemischten Samen zum Reinigen von weifsen wollenen Zeugen dienen können, und dafs sie eine lebhaftere Gährung bewirken, wenn sie in bedeutender Menge dem Korn beigemengt sind, welches am gewöhnlichsten zur Bereitung von Branntwein angewandt wird. Um diese letztere Eigenschaft genauer zu untersuchen, nahm ich vor ungefähr 17 Jahren (Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger etc. fra 31. Mai 1831 til 31. Mai 1832, p. 27) eine Analyse des Samens der Kornrade, sowie auch einige Gährungsversuche vor, in Folge welcher ich die lebhaftere Gährung, welche die Samen bewirken können, dem darin vorhandenen Pflanzenleim zuschrieb. Die giftigen Wirkungen des Samens wurden in erhöhtem Grade an einem eigenthümlichen Körper erkannt, welchen ich zur Unterscheidung von Schulze's Agrostemmin nun *Githagin* nenne.

Das Githagin ist in den Samen gemengt enthalten mit fettem Oel, Pflanzenleim, Zucker, Gummi, Stärke, Pflanzen-Eiweifs,

gewöhnlichen Salzen, wie sie in den meisten Pflanzen gefunden werden und mit verschiedenen anderen nicht genauer bestimmten Körpern. Zur Darstellung des Githagins sind verschiedene Methoden angewandt worden, wovon ich hier nur einige anführen werde. Der zu Mehl gemahlene Same wird vorsichtig getrocknet und dann mehrere Male mit Aether digerirt, um fettes Oel auszuziehen. Der Rückstand wird mit Alkohol von 92° Tr. digerirt, wodurch theils noch Oel und theils der in dem Mehl zurückgebliebene Aether entfernt wird. Nach dieser Behandlung wird das Mehl mehrere Male mit Weingeist von 84° Tr. ausgekocht, die Abkochungen filtrirt und dann einer Destillation unterworfen, um den Alkohol davon abzuscheiden. Der Rückstand wird völlig eingetrocknet und nun mit siedendem Alkohol von 92° Tr. ausgezogen. Die Lösungen werden so warm wie möglich filtrirt und zum Abkühlen hingestellt. Dabei scheidet sich ein weifser Körper ab, welcher unreines Githagin ist. Aus der darüber stehenden Flüssigkeit scheidet absoluter Alkohol noch einen Theil Githagin ab. Dieses Githagin wird gesammelt, getrocknet und in Wasser aufgelöst, wobei sich ein Körper abscheidet, den ich für eine Art von Pflanzenleim halte. Die davon abfiltrirte Lösung wird mit einer Lösung von Bleizucker versetzt, wodurch sich ein Niederschlag bildet, der abfiltrirt wird, worauf man die davon abgelaufene Flüssigkeit vollständig mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausfällt. Hierdurch wird eine Verbindung von Githagin mit Bleioxyd niedergeschlagen, welche man sorgfältig auswäscht, dann mit Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird die wasserklare Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Bei einem gewissen Puncte bemerkt man dabei die Bildung einer gallertartigen Masse*).

---

*) Nach dem Trocknen zeigte sich dieser Körper unter einem Mikroscope als ein mechanisches Gemenge von einem organischen Körper und Salzkrystallen, und er liefs beim Verbrennen auf Platinblech eine reichliche Menge von Asche.

Dann wird die Verdunstung unterbrochen, die Masse nach dem Erkalten filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit weiter verdunstet oder über Schwefelsäure hingestellt, um einzutrocknen. Das so erhaltene Githagin bildet eine spröde, gummiähnliche, gelbbraune Masse. Durch Ausfällen einer concentrirten Lösung in Wasser mit starkem Alkohol erhält man das Githagin als eine weifse, stärkeähnliche Masse.

Eine andere Bereitungsmethode bestand darin, dafs ich das aus dem Samen mit Weingeist bereitete Extract in Wasser auflöste und die filtrirte Lösung mit gebrannter Magnesia kochte. Die Lösung wurde dann wieder abfiltrirt, bis zum Syrup verdunstet und mit Alkohol ausgefällt. Das so erhaltene Githagin wurde in siedendem Weingeist von 93° aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei es sich abschied. Das so erhaltene Githagin liefs immer wenig magnesia-haltige Asche zurück.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als ich die wässerige Lösung des Kornrade-Samens mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällte und den Niederschlag abfiltrirte. Die davon abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit, und um nach dem Filtriren die Schwefelsäure daraus wegzuschaffen, wurde sie mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt digerirt. Um dann die Barytsalze so vollständig wie möglich abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit mit Weingeist vermischt und dann filtrirt. Diese Flüssigkeit wurde dann entweder nach gehöriger Concentrirung mit starkem Weingeist ausgefällt, oder zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol von 93° Tr. ausgekocht, worauf sich das Githagin beim Erkalten abschied; aber in diesem Fall enthielt es immer ein wenig Baryt.

Das beim Erkalten einer weingeistigen Lösung ausgeschiedene oder durch absoluten Alkohol aus einer Lösung niedergeschlagene Githagin bildet nach dem Trocknen gröfsere oder kleinere Stücke, welche im Ansehen und in Betreff der Sprödigkeit der Stärke ähnlich sind, aber theilweise einen der Seide ähnlichen Glanz

haben und unter einem starkwirkenden Mikroscop einen krystallinischen Bruch zeigen. Wird es mehrere Stunden lang der Einwirkung eines trocknen und + 100° warmen Luftstroms ausgesetzt, so bietet es beim Erkalten ein interessantes Phänomen durch die Heftigkeit dar, mit welcher die gröfseren Stücke platzen und in kleinere Stücke zerspringen. Bei dem Versuche, ob sich dabei das Gewicht verändert habe, wurde die Wagschale durch die Heftigkeit, mit welcher sich die Stücke von einander trennten, in eine schwingende Bewegung gebracht und unzählige kleine Stücke davon aus der Schale, worin das Githagin gewogen werden sollte, geworfen.

Wird eine Lösung des Githagins in Weingeist oder in Wasser zur Trockne verdunstet, entweder im luftleeren Raume oder unter einer mit Schwefelsäure gesperrten Glocke, so erhält man eine klare, etwas gelbbraune, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, welche unter einem Mikroscope amorph erscheint. Nur ein Mal habe ich wirkliche Krystalle von dem Githagin erhalten, als ich eine Lösung desselben in Weingeist ein Jahr lang in einem Cylinderglase hatte stehen gelassen, welches zur Verhinderung eines raschen Verdunstens mit Druckpapier und einem Trichter bedeckt war. An der Spitze des Trichters fand sich nach der angeführten Zeit eine kleine Quantität nadelförmiger Krystalle, welche beim Glühen keine Spur von Asche zurückliefsen.

Im trocknen Zustande kann das Githagin mehrere Jahre lang aufbewahrt werden, ohne so viel Feuchtigkeit aufzunehmen, dafs es seine Sprödigkeit und leichte Pulverisirbarkeit verliert. Von kaltem und siedendem absolutem Alkohol und Aether wird es nicht merklich aufgelöst. Dagegen löst es sich in siedendem Weingeist von 93° Tr. und beim Erkalten scheidet sich nur ein Theil daraus wieder ab. Schwächerer Weingeist löst es leicht auf und Wasser noch leichter.

Das Githagin hat keinen Geruch, so lange es feste Form besitzt, dagegen hat die Lösung desselben in Wasser, welche

beim geringsten Schütteln sehr stark schäumt, einen widrigen ekelhaften Geruch. Der Geschmack ist anfänglich kaum zu bemerken, aber allmälig bemerkt man nachher ein unangenehmes Brennen im Gaumen. Kommt ein Tropfen der Lösung in Wasser in's Auge, so wird ein heftig brennender Schmerz darin hervorgebracht und die Pupille erweitert.

Auf Pflanzenfarben hat weder die Lösung in Wasser, noch die in Alkohol eine bemerkbare Einwirkung. Wiewohl das Githagin geringe Mengen von verdünnten Säuren aufnimmt, so scheint es doch keine bestimmte chemische Verbindungen damit einzugehen. — Concentrirte Schwefelsäure bringt eine ähnliche rothe Färbung mit Githagin hervor, wie die mit Salicin, aber die Ränder der Flüssigkeit sind etwas bläulich. Läfst man die rothe Flüssigkeit an der Luft stehen, so verschwindet allmählig die rothe Farbe und es kommt dafür eine blaugrüne hervor, welche noch nach 24 Stunden sehr kenntlich ist. Kocht man das Githagin mit einem Gemisch von Weingeist von 85° und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man allmählig und in dem Maafse, wie der Alkohol verdunstet, eine gallertartige Masse, welche sich nur unvollständig in einer grofsen Menge siedenden Wassers auflöst, die aber sehr leicht von Weingeist aufgelöst wird. Kocht man 1 Theil Githagin mit 6 bis 8 Theilen concentrirter Salpetersäure, so findet eine lebhafte Entwickelung von rothen Dämpfen statt, und wenn sich diese am stärksten gezeigt haben, so scheidet sich ein fester gelber Körper ab, welcher auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Dieser Körper ist fast unauflöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist; wird diese Lösung verdunstet, so scheidet sie einen gelben unkrystallisirten Körper ab. Ammoniak färbt die Lösung in Weingeist gelbbraun, ohne die Flüssigkeit zu trüben. Durch eine genauere Untersuchung der sauren Flüssigkeit, aus welcher sich der oben erwähnte Körper abgeschieden hatte, fanden sich darin Oxalsäure und etwas salpetersaures Ammoniak.

Beim Verbrennen des Githagins auf Platinblech wurde fast immer ein wenig Asche erhalten, deren Bestandtheile nach den Mitteln wechseln, die zur Darstellung des Githagins angewandt wurden. Beim Erhitzen in einem an dem einen Ende geschlossenen Glasrohrs entwickelt es eine erkennbare Menge von Ammoniak.

Eine Lösung des Githagins in Wasser wird durch basisch essigsaures Bleioxyd und eine Lösung in Alkohol wird durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol gefällt.

Dagegen bewirken Platinchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd, Sublimat und Gerbsäure weder gleich, noch nach 24 Stunden einen Niederschlag.

Hierbei mufs jedoch bemerkt werden, dafs unreines Githagin, wie dieses geradezu durch Einkochen der Flüssigkeit erhalten wird, welche man nach der Zersetzung des Githagin-Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff bekommt, durch Gerbsäure gefällt wird.

Wird die Lösung mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, aber keine bemerkbare Reduction.

Meine Versuche zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Githagins haben noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt, indem die ausgeführten Analysen wohl übereinstimmten, welche mit dem Githagin von einerlei Bereitung angestellt worden waren, aber nicht mit denen, welche mit Githagin von verschiedenen Darstellungen gemacht wurden. Auch konnten noch keine Verbindungen des Githagins mit unorganischen Körpern in so bestimmten Verhältnissen gefunden werden, als nothwendig ist, um danach das Atomgewicht festzustellen.

Die giftigen Wirkungen, welche der Kornradesamen auf das thierische Leben zeigt, besitzt das Githagin in einem erhöhten Grad ...

Einige Tropfen der Auflösung von 3 Gran Githagin in 1 Drachme Wasser wirkte auf einen Kanarienvogel gewaltsam ein. Er brach einen weifsen Schaum aus dem Schnabel hervor, fiel zusammen und bebte gewaltsam über den ganzen Körper, und am folgenden Morgen war er todt. Beim Oeffnen zeigte sich keiner der inneren Theile inflammirt. Die Vorkammer des Herzens war mit Blut gefüllt, das Herz selbst leer. In den Eingeweiden fand sich eine bedeutende Menge von einer gelbgrünen Flüssigkeit, welche auf eine starke Gallenabsonderung hindeutete.

Eine Taube, in deren Schnabel ich des Morgens eine Lösung von 1½ Gran Githagin einspritzte, verlor alle Lust zum Fressen und litt an unwillkürlichen Zuckungen. Nachher bekam sie eine Auflösung von 3 Gran, wodurch die Lebenskraft des Thiers auf's Deutlichste geschwächt wurde. Es liefs die Flügel matt herabhängen, die Augen fingen an aus dem Kopfe zu treten und nach einigen Stunden war es todt.

Ein Kaninchen, welchem eine Lösung von 10 Gran Githagin in 1 Drachme Wasser in die Mundhöhle gespritzt wurde, bekam sogleich sehr heftige Zuckungen, das Blut strömte zur Nase und drohte durch die Haut zu brechen. In 5 Minuten war das Thier todt. Beim Oeffnen fand sich kein Schleim in dem Munde; ein wenig Blut war in die Lungen ausgetreten; hier und da zeigten sich hervorstehende braune Flecke; das Herz zeigte sich unbeschädigt.

Um zu erfahren, ob auch fleischfressende Thiere eben so gewaltsam davon ergriffen würden, wurde einer Katze die Lösung von Githagin mit Milch vermischt gereicht; aber wiewohl sie durstig und hungrig war, so rührte sie die Milch kaum an und suchte, was sie davon genommen, unter starkem Schnauben wieder auszuwürgen. Darauf wurden ihr ungefähr 10 Gran Githagin in möglichst wenigem Wasser aufgelöst in den Mund gespritzt; sie fing sogleich an zu schäumen und weifsen Schleim hervorzuwürgen. Nach 6 Stunden bekam sie noch eine solche

Portion. Die Wirkung war dieselbe, nur wurden die Augen sehr matt; nach 24 Stunden hatte sich die Katze im Ansehen sehr verändert und sie starb erst den 8. Tag darauf. Beim Oeffnen des Thiers zeigte sich Wasser im Herzen; die Gedärme waren inflammirt und zeigten bestimmte Merkmale von Vergiftung.

Zwei junge Pudelhunde bekamen jeder 2½ Gran Githagin, wozu im einen Falle ein wenig Schwefelsäure gesetzt worden war; sie zeigten danach nur einige Anstrengungen zum Brechen. Nachher bekamen beide Hunde gröfsere Portionen, wodurch sie sich stärker zum Brechen anstrengten, was nach einiger Zeit auch erfolgte. 10 Gran Githagin in 3 Drachmen Wasser aufgelöst, brachten augenblicklich sehr heftiges Brechen bei dem einen Hunde hervor. Nach einigen Stunden, während welchen er sich mehrere Male aufgeworfen hatte, kam er wieder zu sich und befand sich nachher wohl.

Die Versuche mit der Katze und den Hunden wurden auf der Königlichen Veterinärschule angestellt, worin schon früher ähnliche Versuche mit dem Samen der Kornrade vorgenommen worden waren. Werden diese älteren Versuche, welche sich in Rafn's Danmark og Hosteens Flora II, 786 angeführt finden, mit den hier angeführten zusammengehalten, so kann es nicht bezweifelt werden, dafs die schädlichen Wirkungen des Kornradesamens auf das thierische Leben zum Theil von dem Githagin hervorgebracht werden.

In welchem Verhältnisse übrigens das hier angeführte Githagin zu dem von Schulze angegebenen Agrostemmin steht, mögen zukünftige Versuche uns aufklären.

Analyse eines warm- und kaltbrüchigen Stabeisens; von Dr. *Rubach*.

Ein Stück Stabeisen, das sich in dem Cabinet des Giefsener Laboratoriums mit der Etiquette: „warmbrüchiges Stabeisen von Königsbrunn“ vorfand, zeigte sich vollkommen frei von allen bekannteren metallischen und metalloidischen Beimischungen, die dem hüttenmännisch gewonnenen Eisen Brüchigkeit zu ertheilen pflegen. Es war namentlich keine Spur von Kupfer, Arsenik, Phosphor, Schwefel oder Silicium darin zu erkennen.

Das Eisen war sowohl kalt- als warmbrüchig. Eine genauere Untersuchung ergab, dafs es aufser geringen Mengen von Kohlenstoff nicht unbedeutende Mengen von Nickel und Kobalt enthielt, welchem Gehalt allein die aufserordentliche Brüchigkeit zugeschrieben werden mufs.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

2,743 Grm. des Eisens gaben 0,053 Grm. Nickeloxydul und 0,022 Grm. Kobaltoxydul.

7,905 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,055 Grm. Kohlensäure.

Der Eisengehalt wurde durch Titriren zu 96,89 pC. gefunden.

Zusammensetzung :

Eisen	96,89	pC.
Nickel	1,53	„
Kobalt	0,63	„
Kohlenstoff	0,19	„
	99,24	pC.

Bildung von Bernsteinsäure durch Oxydation von Buttersäure;

von *Dessaignes* *).

In seinem Précis de Chimie organique hat Gerhardt darauf aufmerksam gemacht, dafs neben der Reihe der fetten Säuren von der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2n} O_4$ man eine Reihe zweibasischer Säuren von der Formel : $C_{2n} H_{2(n-1)} O_8$ aufstellen kann. Diese beiden Reihen erzeugen sich fast alle gleichzeitig, wenn man die Fette mit Salpetersäure oxydirt, indem erstere dabei im Destillate, letztere im Rückstand erhalten werden. Es wäre möglich, dafs jedes Glied in der Reihe der zweibasischen Säuren durch einfache Oxydation des entsprechenden Gliedes der einbasischen Reihe entstände.

Der Buttersäure entspricht in der Reihe der zweibasischen Säuren die Bernsteinsäure :

Buttersäure $C_8 H_8 O_4$
Bernsteinsäure $C_8 H_6 O_8$.

Es ist mir in der That gelungen, letztere Säure aus ersterer darzustellen. Ich kochte 30 Grm. reiner Buttersäure, welche durch Fäulnifs aus Stärkmehl bereitet worden war, mit ihrem doppelten Volum Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., in der Weise, dafs die Dämpfe der Buttersäure immer wieder in den Apparat zurückfliefsen mufsten. Die Salpetersäure fügte ich allmählig hinzu. Die Reaction war nach 240 Stunden noch nicht beendigt, obwohl fortwährend die Retorte mit rothen Dämpfen gefüllt gewesen war. Bei dem Abdestilliren der Flüssigkeit hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, verunreinigt durch eine nicht flüchtige hygroscopische Substanz. Durch Abwaschen und

*) Compt. rend. T. XXX, p. 50.

Pressen zwischen Papier liefs sich letztere Substanz leicht entfernen. Die Säure besafs alle Eigenschaften der Bernsteinsäure. Ich stellte ihr Silbersalz dar und analysirte es.

0,471 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,303 Grm. Silber oder 64,33 pC. Das bernsteinsaure Silberoxyd enthält der Rechnung nach 65,05 pC. Silber.

Abwehr.

Der Leser erinnert sich vielleicht der beiden Beilagen zu diesen Annalen, welche dem März- und Maihefte 1845 beigegeben worden sind und worin ich das Daseyn einer eigenthümlichen Kraft darzuthun mich bemüht habe, welche dem Magnete, den Krystallen, menschlichen Gliedern, wie Händen und Füfsen, dem Sonnen- und Mondlichte und andern Dingen innewohnt und die von den Kräften, welche wir bisher als dem Magnetismus eigenthümlich anerkannt haben, wesentlich verschieden ist. Hiegegen ist eine Gesellschaft junger Aerzte in Wien aufgetreten und hat in der „Zeitschrift der k. k. Gesellschaft der Aerzte zu Wien" ihre Tentative bekannt gemacht, mit denen sie meinen Untersuchungen den Boden dadurch hinwegzuziehen sucht, dafs sie die Glaubwürdigkeit der Beobachtungen angreift. Die Arbeit dieser Leute schien mir in so hohem Grade mangelhaft, und dafs ich es geradezu ausspreche, schlecht, dafs ich sie einer Erwiederung nicht werth fand und der Meinung lebte, jeder Leser müsse den Geist der Unfreundlichkeit und des Vorurtheils, so wie die Ungeschicklichkeit im Experimentiren und die Inconsequenz im Urtheile auf den ersten Blick ohne mein Zuthun selbst erkennen; sie müsse sich also durch ihre eigene innere Schwäche widerlegen. Gleichwohl finde ich sowohl in Karsten's Fortschritte der Physik im Jahre 1845, als später in einer Schrift von einem so geachteten Naturforscher, wie Herr C. Brunner

zu Bern „Ueber die Wirkungen, welche verschiedene Substanzen durch Berührung auf nervenkranke Personen ausüben", Aeufserungen ausgesprochen, welche geradezu den Arbeiten jener Wiener Aerzte (wenn man ihr unwissenschaftliches Herumtappen so nennen will) einigen Glauben beimessen und Gewicht gegen mich beilegen. Diefs nöthigt mich denn wider Willen, zu meiner Rechtfertigung das Wort zu nehmen und die gänzliche Haltlosigkeit jener Gegenversuche öffentlich aufzudecken. Es geschieht diefs jetzt in einer Schrift, die ohnlängst über diese Gegenstände von mir erschienen ist *), und eine Fortsetzung meiner Untersuchungen enthält; in angehängten Noten habe ich dort eine Kritik der Arbeiten jener kleinen Coterie von Wiener Aerzten geliefert, und erlaube mir nun darauf zu verweisen; hier habe ich nur noch gegen Herrn Brunner, dessen schöne Versuche nichts als eine neue Bewährung der Richtigkeit und Zuverlässigkeit meiner frühern Arbeiten liefern, zu bemerken, dafs die von jenen so gröblich verleumdete Barbara Leopoldine Reichel ein rechtschaffenes, wahrheitliebendes und aufrichtiges Mädchen ist, deren ausgezeichnete Sensitivität, ungeachtet sie jetzt um vieles gesunken ist, mit Leichtigkeit jede Stunde jedem Beobachter unwiderleglich dargethan werden kann, der nur irgend gesunde Augen und wahrheitsliebendes Urtheil hat.

Schlofs Reisenberg bei Wien, 18. Juni 1850.

Reichenbach.

---

*) Physikalisch-physiologische Untersuchungen über die Dynamide des Magnetismus, Electricität, Licht, Wärme, Krystallisation, Chemismus etc. in ihren Beziehungen zur Lebenskraft; Braunschweig, Vieweg, 1850.

Ausgegeben den 13. Juli 1850.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

